ÜBER ZIRKON- UND WOLFRAMLEGIERUNGEN

KARL METZGER.

Über

Zirkon- und Wolframlegierungen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND. NAT. BIBL.

Vorgelegt von
dem gepr. Lehramtskandidaten
Karl Metzger
aus **Schweinfurt** (Unterfranken).

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1910.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlichst zu danken. Bleibenden Dank schulde ich Herrn Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung hin und unter dessen tatkräftigster und bereitwilligster Unterstützung die Arbeit ausgeführt wurde.

Die Herstellung der Metalle war von jeher ausgeführt worden durch Einwirkung des Kohlenstoffes oder kohlenstoffhaltiger Substanzen auf die in der Natur vorkommenden Erze; auch heute noch ist der Kohlenstoff das wichtigste und billigste aller Reduktionsmittel, und er wird daher in der Technik überall dort angewandt, wo nicht zwingende Gründe vorliegen zur Verwendung anderer Reduktionsmittel.

Als um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die Aufmerksamkeit auf die in hohem Masse reduzierenden Eigenschaften des Aluminiums gelenkt worden war, wurden jetzt Metalle mehr und mehr auch mit Hilfe dieses Metalles dargestellt. Ueber die Geschichte dieser Reduktionen hat Oswald Aichel eingehend berichtet.[1])

Am meisten wurde Aluminium als Reduktionsmittel bekannt durch die Versuche von Goldschmidt,[2]) durch welche man die Metalle in geschmolzenem Zustande erhalten konnte. Ausser Reindarstellung von Metallen, wie z. B. Chrom und Mangan gelang ihm auf diesem Wege die Gewinnung einer ganzen Anzahl bisher noch nicht erhaltener Legierungen.

Dieses neue Verfahren bestand darin, das Reaktionsgemisch nicht von aussen zu erhitzen, sondern die Reaktion nur an einer Stelle der Substanzen zu bewirken, wobei dann durch die freiwerdende Wärmemenge für eine Fortpflanzung der Reaktion durch die ganze Masse hindurch von selbst gesorgt wurde.

Der Goldschmidt'sche Prozess verläuft bekannt-

[1]) Weiss und Aichel, Lieb. Ann. 337/370—389.

[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. 301/19; Zeitschr. f. Elektroch. 4/494 und 7/935; Schillings Journal f. G. u. W. 1901, 26, 44 und 1902; Phys. Zeitschr. 4. Jahrg. Nr. 5 und 6, S. 166 und 194; Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, 4. 36, 821.

lich derartig, dass das Reduktionsmittel (Aluminium) auf die Metalloxyde in der Weise einwirkt, dass sich Aluminiumoxyd und die betreffenden Metalle in meist regulinischer Form bilden; die dabei entwickelte Reaktionstemperatur ist natürlich abhängig von der Verbrennungswärme des Aluminiums einerseits und derjenigen des Metalloxydes auf der andern Seite, welches zur Reduktion kommen soll, also schliesslich von dem Unterschiede der Verbrennungswärmen der beiden Metalle.

Es ist einleuchtend, dass in allen denjenigen Fällen, wo diese Unterschiede sehr beträchtliche sind, wo also Metalloxyde mit geringer Bildungswärme reduziert werden sollen, auch sehr bedeutende Temperaturerhöhungen stattfinden müssen; diese Hitzesteigerungen können so hoch werden, dass sogar die bei der Reaktion sich bildende Tonerde in glatten Fluss gerät und als eine spezifisch leichtere Masse sich über das schwerere Metall lagert, so dass eine regulinische Abscheidung desselben zustande kommt.

Für die glatte regulinische Abscheidung der Metalle ist also massgebend der Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes und der des betreffenden erzeugten Metalles. Wenn nun Metalloxyde zur Reduktion kommen sollen, deren Bildungswärme eine hohe ist, und die nahe kommt derjenigen des Aluminiumoxydes, so ist der Wärmeüberschuss der Reaktion nicht gross genug, um ein glattes Niederschmelzen der Reaktionsprodukte und eine dabei bewirkte Trennung in Metall und Schlacke zu erzielen.

In allen solchen Fällen verläuft zudem die Reaktion verhältnismässig langsam, so dass die Wärmeverluste dabei schliesslich wesentlich für den Ausfall des Versuches in Betracht kommen.

Ein derartiger Fall lag mir zur Bearbeitung vor. Es handelte sich nämlich um die Reduktion von Zirkonoxyd durch Aluminium: Die Verbrennungswärme des Zirkons beträgt per Aequivalent 44,56 Cal[1]), die des Aluminiums 64,3 Cal.

[1]) E Neumann, Dissertation, München, techn. Hochschule 1909, S. 325.

Angesichts dieser Zahlen könnte man erwarten, dass Zirkonoxyd durch Aluminium zwar nicht gerade leicht, aber doch immerhin noch mit Sicherheit reduziert werden müsste. Es tritt aber im Falle des Zirkoniums noch ein erschwerender Umstand hinzu, nämlich der sehr hohe Schmelzpunkt des Zirkometalles. Nach den Untersuchungen von Weiss und Neumann[1]) dürfte der Schmelzpunkt dieses interessanten Metalles etwa bei 2500° C liegen.

Deshalb darf es nicht Wunder nehmen, wenn in Wirklichkeit eine Reduktion des Zirkonoxydes durch Aluminium nur in höchst unvollkommener Weise stattfindet, und von einer regulinischen Abscheidung des Metalles gar keine Rede sein kann. So erhielt denn auch E. Wedekind[2]) der den Goldschmidt'schen Versuch zum erstenmale auf die Reduktion der Zirkonerde anwandte, nur eine langsame, sich schwierig fortpflanzende Reaktion, und dementsprechend keine völlige Reduktion.

Etwas anders gelagert sind die Verhältnisse im Falle der Reduktion der Wolframsäure; hier hat man es mit einer Substanz zu tun, welche sehr leicht reduziert wird, denn die Verbrennungswärme des Wolframmetalles beträgt nur 32,108 Cal pro Aequivalent, und sie ist damit niedriger als diejenige des Wasserstoffes, welche 34,17 Cal beträgt. Reduziert schon das Wasserstoffgas die Wolframsäure leicht zu Metall — allerdings nur zu pulverförmigem Metall — so muss umsomehr das Aluminium eine solche Reduktion bewirken. Und in der Tat verläuft bei dem grossen Energieüberschuss des Aluminiums die Reduktion der Wolframsäure mit ungeheurer Kraft, aber es gelingt trotzdem nicht, ein regulinisches Metall, wenigstens nicht ein solches in reinem Zustande (aluminiumfrei) zu gewinnen; der Grund hierfür ist in dem ausserordentlich hohen Schmelzpunkt dieses Metalles zu suchen, welcher nach den Bestimmungen von H. v. Wartenberg[3]) bei etwa 2850° liegt.

[1]) Zeitschrift f. anorg. Ch. 65, S. 248.

[2]) E. Wedekind, Zeitschrift f. anorg. Ch. 45. S. 385—95.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 40, S. 3287.

Man sieht gerade aus diesem Beispiele recht deutlich, welchen schwerwiegenden Einfluss der Schmelzpunkt des zu erzeugenden Metalles auf die regulinische Abscheidung desselben ausübt.

Diesem misslichen Umstande kann man, wie zu erwarten ist, dadurch abhelfen, dass die Reaktionstemperatur gesteigert wird: Erhitzung der Gefässe von aussen, in welchen die Reduktion vorgenommen wird, haben erfahrungsgemäss in Anbetracht des raschen Reaktionsverlaufes fast keine Wirkung. Man muss daher dafür Sorge tragen, dass die Temperatur der reagierenden Massen selbst höher wird. Dieses Ziel ist von E. Kühne[1]) erreicht worden, und zwar dadurch, dass er die zur Reaktion bestimmten Massen mit einem Zusatz eines Gemenges von Aluminium und Kaliumchlorat oder Perchlorat versah. Die bei der Verbrennung von Aluminium und Kaliumchlorat auftretende Wärmemenge ist in Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit des Kaliumchlorats, seinem endothermischen Charakter entsprechend, und der hohen Verbrennungswärme des Aluminiums eine sehr bedeutende. Es ist nur nötig, dass dieses Gemisch, welches wir in Zukunft »Erhitzungsmasse« nennen wollen, weder einen Ueberschuss von Aluminium noch von Chlorat enthält, weil sonst entweder Aluminium in unverbranntem Zustande zurückbleibt und sich dem Metallregulus beimischen kann, oder aber, im entgegengesetzten Fall, der von dem überschüssigen Kaliumchlorat bei der Reaktion abgespaltene Sauerstoff eine Zurückverwandlung des nebenher gebildeten Metalles, z. B. Zirkon, Titan etc. bewirkt.

Es ist also nötig, die Erhitzungsmasse genau entsprechend der Gleichung: $2\,Al + KClO_3 = Al_2O_3 + KCl$ zusammenzusetzen.

Das Goldschmidt'sche Verfahren hat bekanntlich auch zur Herstellung von Legierungen schwer schmelzbarer Metalle gedient, und man hat in vielen Fällen gefunden, dass die Herstellung solcher Legierungen häufiger weniger Schwierigkeiten bereitet, als die der Komponenten allein.

[1]) D. R. P. 179403 Kl. 40 a, Gruppe 11, v. 18. Dez. 1906.

Es ist dies auch begreiflich , wenn man die Tatsache in Betracht zieht, dass Legierungen niedereren Schmelzpunkt als die reinen Metalle haben.

Die in folgendem anzuführenden Versuche zur Herstellung von Zirkonmetall und Legierungen desselben, sowie von Wolfram haben ebenfalls diese alte Erfahrungstatsache aufs neue erwiesen. Das Wolframmetall hat ja in den letzten Jahren für die Stahlfabrikation und die Beleuchtungstechnik eine fortgesetzt zunehmende Bedeutung gewonnen.[1]) In der Technik ist das Bestreben vorhanden, das nur in Pulverform in den Handel kommende Wolframmetall den Stahlflüssen in kompaktem Zustande zuzuführen. Von einem Zusatz von geschmolzenem, reinem Wolframmetall muss infolge seines hohen Schmelzpunktes und der Unmöglichkeit, dasselbe bisher in grösseren Mengen zu schmelzen, Abstand genommen werden. Die Technik ist daher bestrebt, Wolfram-Eisen-Legierungen in regulinischer Form herzustellen und als Ersatz für das reine Metall einzuführen.

Das Zirkonmetall hat bisher noch keine Verwendung gefunden, jedoch sind, wie ich in Erfahrung habe bringen können, in verschiedenen elektrochemischen Werken Versuche im Gang, dieses Metall, sowie seine Legierungen für die Gusseisen- und Stahlfabrikation nutzbar zu machen. (S. Zirkon-Eisenlegierung!)

Die nachfolgenden Versuche wurden sowohl auf aluminothermischem, wie auch teilweise auf elektrischem Wege angestellt. Ueber die letzteren soll zum Schlusse noch eingehender berichtet werden.

Ausführung der Versuche auf aluminothermischem Wege.

Die feinst pulverisierte und sorgfältigst getrocknete Mischung wurde gewöhnlich in einfache, auf Sand gestellte, hessische Tiegel gefüllt. Von einer sorgfältigeren Einbettung

[1]) Ueber die Geschichte der Anwendung des Wolframs in der Technik siehe A. Martin, Dissertation München, techn. Hochschule 1908, S. 6.

der Tiegel etwa in Sand oder dergl. Isolierungsmittel wurde Abstand genommen, da sich zeigte, dass dies bei dem schnellen Verlaufe der Reaktion auf das Resultat ohne Einfluss blieb.

Will man Gewicht darauf legen, die Reguli von Verunreinigungen möglichst frei zu erhalten, so wendet man mit Vorteil das von Wilhelm Prandl und Benno Bleyer[1]) empfohlene Verfahren an In diesem Falle kleidet man die Tiegel mit Flusspat am einfachsten in folgender Weise aus: Man versieht mit einer dicken, festgestampften Lage von letzterem den Tiegelboden, und befestigt mit der Hand mit leichter Mühe das weiche Flusspatpulver an der rauhen Wand, so dass es in dünner Schicht daran fest haften bleibt. Nach dem Abbrennen löst sie sich als harte, geschmolzene Masse von der Wand ab. Am empfehlenswertesten aber wird es wohl sein, die hessischen Tiegel mit einer Schicht von Magnesiumoxyd auszukleiden, wie dies Muthmann und Weiss angegeben haben.[2])

Bei meinen Versuchen, die ja nur darauf ausgingen, überhaupt die Herstellungsmöglichkeit von Zirkonlegierungen zu untersuchen, unterliess ich gewöhnlich diese Vorsichtsmassregeln.

Als Zündmasse diente eine Mischung, wie sie Weiss und Aichel[3]) angeben, bestehend aus 40 Tl. Baryumsuperoxyd, 7 Tl. Kaliumchlorat und 10 Tl. Aluminium. Diese Zusammensetzung erwies sich als die günstigste und am raschesten funktionierende, wovon ich mich durch mehrfache Versuche mit anderen Verhältniszahlen überzeugen konnte. Ein brennendes Streichholz genügt, um die Reaktion in Gang zu bringen.

Um den Regulus herauszunehmen, verfur ich in der Regel so, dass ich den Tiegel mit Inhalt wenige Minuten nach der beendeten Reaktion in kaltes Wasser tauchte und so rasch erkalten liess. Selbstverständlich ist dabei die Vorsicht zu beachten, das Metall nicht glühend an die freie Luft zu bringen. Oft wurde, namentlich bei unvollkommener

[1]) Z. f. anorg. Ch., Bd. 64. Heft 3.
[2]) Lieb. Ann., Bd. 331, S. 23.
[3]) Ann. 337/386.

Reduktion nach dem Zerschlagen des Tiegels ein intensiver Amoniakgeruch bemerkbar, der wahrscheinlich von einem in der Hitze gebildeten Metallnitrid herrühren dürfte.

Bei einigen Versuchen wandte ich Hülsen aus Schwarzblech von 16 cm Höhe und 5 cm Durchmesser an, um die Mischung einem Drucke von mehreren Atmosphären aussetzen zu können, was im mechanischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. Föppel mit der grossen hydraulischen Presse ausgeführt wurde. Dies hatte den Zweck, durch Austreiben der Luft ein gleichmässigeres Abbrennen und dadurch vielleicht einen besseren Regulus zu erzielen. Um das geschmolzene Metall leichter herausnehmen und zugleich die Hülsen schonen zu können, wurde der Boden nur an einigen Stellen angefalzt, so dass er leicht mit dem Hammer abgeschlagen werden konnte. Dennoch wurde jedesmal bei einer Schmelze die Hülse bis zur Unbrauchbarkeit beschädigt, ebenso wie auch die hessischen Tiegel bei jeder Reaktion zersprangen. Auch die von Goebel und Söhne, Grossalmerode i H. bezogenen Zirkontiegel erwiesen sich nicht widerstandsfähiger, wenn sie auch vielleicht für Zirkonreduktionen infolge ihres Zirkongehaltes günstig erscheinen mögen.

Bei den Schmelzversuchen wurde das Aluminium in vollkommen trockener, gepulverter, fettfreier Form verwandt. Wo Aluminiumgries statt Aluminiumpulver angewendet wurde, wird es eigens vermerkt werden, ebenso wenn Blechhülsen statt hessischer Tiegel benutzt wurden.

Das metallische Zirkon wurde aus brasilianischer Zirkonerde gewonnen, welche, wie an hiesigem Laboratorium ausgeführte Analysen ergaben, aus 88,09 % $Zr.O_2$, 7,39 % SiO_2, 3,78 % Fe_2O_3 und 0.74 % TiO_2 besteht.

Darstellung von Zirkonmetall.

Wie eingangs bemerkt wurde, erhielt E. Wedekind durch Reduktion von Zirkonoxyd mit Aluminium keinen metallischen Regulus. Unter Zusatz der Erhitzungsmasse wurden folgende Resultate erzielt:

$3\,ZrO_2 + 4\,Al = 3\,Zr + 2\,Al_2O_3$; $KClO_3 + 2\,Al_2 = KCl + Al_2O_3$.

I. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 200 g Erhitzungsmasse.
Die Reaktion war explosionsartig heftig und ergab infolgedessen einen krystallisierten, kompakten Regulus von nur ca. 35 g Gewicht,

II. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g Erhitzungsmasse.
Infolge verminderter Heftigkeit der Reaktion ergab sich ein schlackenfreier, teils kristallisierter, teils amorph geschmolzener Regulus von ca. 75 g Gewicht (45 % der nach der Theorie zu gewinnenden Menge).

III. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g Erhitzungsmasse.
Das Resultat war ein in der Schlacke sehr verteilter, unzusammenhängender Regulus von ca. 75 g Gewicht.

IV. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 125 g Erhitzungsmasse.
Auch hier war noch kein glatt geschmolzenes, zusammenhängendes Metall zu erzielen.

V. 400 g ($Zr\,O_3 \times Al$), 50 g Erhitzungsmasse.
Wie vorauszusehen, war hier keine Reduktion zu Metall mehr gegeben.

Sämtliche Versuche wurden hier, wie auch späterhin ein zweites Mal angestellt, und ergaben das gleiche Resultat. Beim Abbrennen entwickelte sich immer starker, weisser Rauch von Chlorkalium.

Durch zahlreiche weitere Schmelzen, die der Herstellung von Zirkonmetall für die im elektrischen Ofen zu gewinnende Zirkon-Kupfer-Legierung dienten, wurde festgestellt, dass eine Mischung der Zusammensetzung II das beste Resultat erzielt, sowohl was die Ausbeute, als die Form des geschmolzenen Regulus anbelangt. Die unten folgenden Analysen ergeben, dass diese Mischung auch das zirkonreichste Metall liefert.

Bei Anwendung von Aluminiumgries wird eine entsprechend langsamere Reaktion erzielt, so dass nach angestellten Versuchen eine Mischung, bestehend aus 400 g ($ZrO_2 \times Al$) und 300 g Erhitzungsmasse das beste Resultat ergibt. Verwendet man dagegen das gewöhnliche Aluminiumpulver, welches stark fetthaltig ist, so verlaufen alle bisher erwähnten Reaktionen in viel stürmischerer Weise und man läuft Gefahr, dass häufig sogar Explosionen eintreten, in allen Fällen aber findet bei Verwendung des fetthaltigen Aluminiumpulvers ein heftiges Sprühen und starkes Umherschleudern der Massen statt. Auch die erhaltenen Metallausbeuten werden wesentlich schlechtere und die Qualität der Reguli leidet stark durch Blasenbildung, und vielfach findet nicht einmal ein Zusammenschmelzen der abgeschiedenen Metallteile zu grösseren Klumpen statt.

Im Falle der Verwendung von grobem Aluminiumgries ist der Reaktionsverlauf so langsam, dass die Schlacke in ihrer Gesamtheit nur schwer in den Fluss gerät. Ich habe versucht, diesem Uebelstand durch Zusatz von Flussmitteln abzuhelfen, und es kamen folgende Gemenge zur Reaktion:

I. 365 g ZrO_2, 168 g $KClO_3$, 190 g Al-gries, 100 g Flusspat.
II. 365 g ZrO_2, 168 g $KClO_3$, 190 g Al-gries., 100 g Na_2CO_3.

Bei Ausführung dieser Versuche konnte aber leider eine Verbesserung damit nicht erzielt werden. Die Schlacke schmolz zwar leichter, aber das erhaltene Metall war nicht wesentlich besser zusammengeschmolzen.

Verwendete man an Stelle des Aluminiums Magnesiumpulver (182 g ZrO_2, 128 g Mg, 84 g $KClO_3$), so fand eine ausserordentlich heftige Explosion statt. Auch bei andern Mischungsverhältnissen, bei welchen der Magnesiumgehalt innerhalb sehr weiter Grenzen variiert wurde, konnten Metallreguli nicht erzielt werden. Es ist deshalb von der Verwendung des Magnesiums Abstand zu nehmen. Versuche ohne Anwendung des Kaliumchlorats führten, wie Clemens Winkler schon früher nachgewiesen hatte,[1]) auch nicht zu brauchbaren Resultaten.

[1]) Ber. 23,2664.

Bei einer der an erster Stelle erwähnten Schmelzen erhielt ich durch besonders günstige Umstände allseitig fast vollkommen ausgebildete Kristalle, deren qualitative Untersuchung eine Zusammensetzung aus Zirkon, Aluminium und Silicium ergab. Der grosse Flächenreichtum der Kristalle verhinderte eine kristallographische Untersuchung derselben, er ist als ein Merkmal zu betrachten für Silicide überhaupt, welche bekanntlich ebenso wie Carbide sich durch diese Eigenschaft auszeichnen.

Das gewöhnlich erhaltene Metall hatte eine weisslichgraue Farbe mit einem Stich ins Rötlich-Gelbe, was durch Anlauffarben bewirkt wurde. Es war nur mit Flussäure aufschliessbar; alle andern Mittel versagten entweder gänzlich oder führten nur zu unvollkommener Aufschliessung. Durch Salzsäure wurde es kaum angegriffen, ebensowenig durch Königswasser. Auch mit Natriumbisulfat, dem Lösungsmittel für Zirkonoxyd, gelingt die Aufschliessung nicht innerhalb weniger Stunden, obwohl das Metall immer mindestens eine Stunde vor dem Gebläse oxydiert worden war.

Die Analyse von drei verschiedenen Metallen ergab folgende Zusammensetzung:

I.

Angewandt:	0,1034 g Metall		
Erhalten:	0,0759 g ZrO_2	— :	54,32 % Zr.
	0,0377 g Al_2O_3	— :	19,32 % Al.
	0,0223 g Fe_2O_3	— :	15,12 % Fe.
	0,0007 g CaO	— :	0,45 % Ca.
	nicht bestimmt SiO_2	— :	—,— % Si.
		Sa.	89,21 %

II.

Angewandt:	0,2147 g Metall		
Erhalten:	0,1873 g ZrO_2	— :	64,55 % Zr.
	0,0572 g Al_2O_3	— :	14,11 % Al.
	0,0369 g Fe_2O_3	— :	12,03 % Fe.
	0,0027 g CaO	— :	0,91 % Ca.
	nicht bestimmt SiO_2	— :	—,— % Si.
		Sa.	91,60 %

III.

Angewandt:	0,0246 g Metall		
Erhalten:	0,0196 g ZrO_2	— :	58,94 % Zr.
	0,0082 g Al_2O_3	— :	17,58 % Al.
	0,0042 g Fe_2O_3	— :	11,91 % Fe.
	Spuren CaO	— :	Spuren Ca.
	nicht bestimmt SiO_2	— :	—,— % Si.
			Sa. 88,43 %

Der hohe Aluminiumgehalt des Metalles springt sofort in die Augen. Es ist dies eine Folge der leider noch unvollkommen stattfindenden Reduktion. Und zwar finden wir bei derjenigen Mischung (I), die die heftigste Reaktion erzeugt, auffallenderweise sowohl den höchsten Aluminiumgehalt, als auch den niedrigsten Zirkongehalt Die Ursache dieser Erscheinung wird wohl weniger in der schweren Reduzierbarkeit des Metalles, als in der allzu beschleunigten Reaktion liegen.

Im übrigen erklärt sich der hohe Gehalt an Verunreinigungen, wie solche bei den meisten hergestellten Metall-Legierungen gefunden wurden, abgesehen von dem unreinen Ausgangsmaterial (Zirkonerde) aus der Tatsache, dass das glutflüssige Metall immer lange mit dem Tiegelboden in Berührung bleiben und daraus die Verunreinigungen namentlich Silicum, in grösserer Menge aufnehmen konnte.

Das bei den Analysen verwendete Verfahren war folgendes: Die Substanz wurde in Fluss-Säure, der ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure zugesetzt waren, gelöst, die Lösung sodann auf dem Sandbad abgeraucht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, und das Zirkon hierauf aus ganz schwach saurer Lösung mit schwefliger Säure gefällt. Eisen und Aluminium wurden wie gewöhnlich gefällt und getrennt. Ueber das Verfahren zur Trennung und Bestimmung des Zirkoniums mit schwefliger Säure wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Die starke Rauchentwicklung (Chlorkalium) bei Anwendung von Kaliumchlorat bewirkt natürlich sehr bedeutende

Wärmeverluste und sie verhindert oft ein vollkommen glattes Schmelzen der Schlacke, bezw. ein völliges Zusammenfliessen aller abgeschiedenen Metallteile, so dass also die Schlacke mehr oder weniger von Metallpartikeln durchsetzt ist. Darunter muss natürlich die Ausbeute an Metall leiden. Ersetzte man das Kaliumchlorat durch ein anderes Oxydationsmittel, welches einen weniger flüchtigen Rückstand gibt, so war zu erwarten, dass der beregte Uebelstand entweder vermindert oder ganz vermieden werden würde.

Zunächst wurde an Stelle von Kaliumchlorat chlorsaures Baryum verwendet, da das Baryumchlorid schwerer flüchtig ist als Kaliumchlorid.

Verwendung von Baryumchlorat.

$$Ba(ClO_3)_2 + 4\ Al = BaCl_2 + 2\ Al_2O_3.$$

I. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 200 g ($Ba(ClO_3)_2 \times Al$)
Die Rauchentwicklung war wider Erwarten eine ebenso starke wie bei der Anwendung von Kaliumchlorat Man erhielt einen kompakten, kristallisierten Regulus von ca. 75 g Gewicht, ein Resultat, das man auch bei Anwendung von 150 g Kaliumchlorat-Erhitzungsmasse schon früher gewonnen hatte. Baryum wurde im Metall nicht nachgewiesen,

II. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g ($Ba(ClO_3)_2 \times Al$)
Das in der Schlacke verteilte Metall wog ca. 70 g, es war nicht so gut kristallisiert und entsprach der enthaltenen Menge und Form nach ungefähr dem Ergebnis, welches bei Anwendung von 100 g Erhitzungsmasse erzielt wurde.

Das Baryumchlorat wirkte demnach etwas weniger heftig oxydierend als Kaliumchlorat, doch war die Rauchentwicklung nicht verändert

Verwendung von Baryumsuperoxyd.

Bei Verwendung von Baryumsuperoxyd musste das Auftreten von Rauch jedenfalls stark vermindert werden.

Die damit angestellten Versuche waren folgende:

$$3\,BaO_2 + 2\,Al = 3\,BaO + Al_2O_3.$$

I. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 135 g ($BaO_2 \times Al$).
Die Mischung brannte ganz langsam, fast ohne Rauchentwicklung durch, und liess nur eine weiche, poröse Masse zurück, in welcher Metall im freien Zustande nicht nachgewiesen werden konnte.

II. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 222 g ($BaO_2 \times Al$).
Das Abbrennen geschah hier schon schneller mit leuchtender Flamme und geringer Rauchentwicklung; man erhielt in diesem Falle eine sehr harte Schlacke, welche jedoch Metall auch nicht einschloss.

III. 390 g ($ZrO_2 \times Al$), 333 g ($BaO_2 \times Al$).
Auch hier blieb nur harte Schlacke zurück, obwohl die Mischung ziemlich schnell abbrannte und merkwürdigerweise starken weissen Rauch entwickelte.

Hiernach scheint das Baryumsuperoxyd nicht geeignet zu sein, das Kaliumchlorat zu ersetzen. Abgesehen von der anscheinend viel geringeren Oxydationskraft wird auch bei Verwendung dieser Verbindung die störende Rauchentwicklung nicht vermieden.

Verwendung von Kaliumnitrat.

$$6\,KNO_3 + 10\,Al = 3\,K_2O + 3\,N_2 + 5\,Al_2O_3.$$

I. 400 g ($ZrO_2 \times Al$), 145 g ($KNO_3 \times Al$)
Bei langsamem, sprühendem Abbrennen der Masse entstand ein starker weisser Rauch, und man erhielt nur eine metallfreie Schlacke.

II. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 217 g ($KNO_3 \times Al$)
Durch kräftige Reduktion unter intensiver Rauchentwicklung wurde ein gut geschmolzener Regulus von 30 g Gewicht erzielt.

Wie hieraus ersichtlich haben auch andere Sauerstoff abgebende Substanzen eine ähnliche Wirkung wie Kaliumchlorat, wenngleich dieses wesentlich bessere Ausbeuten liefert. Die Rauchentwicklung aber konnte nirgends beseitigt werden.

Die Analyse der Zirkonlegierungen.

Qualitativ wurde Zirkon gewöhnlich in folgender Weise nachgewiesen:

Die zu untersuchende Legierung wurde mit Soda und Salpeter aufgeschlossen, die Schmelze in heissem Wasser gelöst, der Niederschlag, der die meisten Schwermetalle und Zirkon als Karbonat bezw. Hydroxyd enthielt, abfiltriert, und mit warmer, verdünnter Salzsäure vom Filter herunter in ein Becherglas gespült und gelöst. Durch Neutralisation und Versetzen mit überschüssiger, schwefliger Säure wurde sodann das Zirkon als Hydroxyd, als charakteristischer, körniger Niederschlag beim Kochen ausgefällt.

Bei Ausführung der quantitativen Analyse hatte man vor allem sein Augenmerk auf die Trennung von Zirkon und Aluminium zu richten. E. Neumann hat über Zirkonaluminium Trennungsversuche angestellt und dabei gefunden, dass die Methode von J. Thomas Davis jun.,[1]) beruhend auf der Fällung des Zirkons mit Natriumjodat sehr befriedigende Resultate ergibt. Ueber die Trennung nach Bailey mit Perhydrol,[2]) gibt er an, dass mit dem Zirkonium eine nicht unwesentliche Menge Aluminium als Hydroxyd mit ausfällt.

Somit kam für mich nur erstere Methode in Betracht. Wenn sie auch genaue Resultate gibt, so hat sie doch bei den zu untersuchenden Legierungen den Gang der Analyse ziemlich umständlich gemacht und erschwert. Da nämlich mit Natriumjodat das Zirkonium nicht von Eisen getrennt werden kann, so muss dieses vorher mit Schwefelwasserstoff in heisser ammoniakalischer Lösung gefällt werden. Und zwar muss vorher zur Lösung Weinsäure und etwas Oxalsäure gegeben werden, um die übrigen Metalle nicht mit auszufällen. Das weinsaure Filtrat wird dann in einer Platinschale zur Trockene eingedampft, und die Weinsäure durch vorsichtiges Glühen zerstört. Der weisse Rückstand, aus den Oxyden von Zirkon und Aluminium bestehend, muss nun wieder durch Schmelzen

[1]) Ann. Ch. 11. 26—29.

[2]) Journ. Chem. Soc. London 1886, 149.

mit Natriumbisulfat aufgeschlossen werden, worauf man in schwach sauerer Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumjodat das Zirkonium als Jodat fällt, und im Filtrat das Aluminium bestimmt.

Nach längerem Suchen nach einem geeigneteren Trennungsverfahren ergab sich in der Anwendung des Baskerville'schen Verfahrens (mit schwefliger Säure) ein ziemlich bequemes Mittel, Zirkon und Aluminium zu trennen.

Charles Baskerville[1]) hat seine Methode zur Trennung von Zirkon und Eisen verwendet, ohne dass er angibt, wie das Aluminium sich bei diesem Verfahren verhält. Es sollten deshalb im Nachfolgendem zunächst hierüber sichere Anhaltspunkte geschaffen werden.

Zur Bestimmung des Zirkoniums diente chemisch reines, krystallisiertes Zirkonnitrat, das durch Glühen ins Oxyd übergeführt wurde Als Ausgangsmaterial für die Aluminiumbestimmung wurde anfangs das auch zu den Reduktionsversuchen verwandte fettfreie Aluminiumpulver benützt, das sich reiner als geschmolzenes Handelsaluminium erwies. Doch enthielt es immer noch zu grosse Mengen von Eisen und hinterliess es beim Auflösen in Salzsäure einen nicht unbeträchtlichen Rückstand kohlehaltiger Substanzen. Es wurde daher von Kahlbaum, Berlin, reinstes, gepulvertes Aluminiumoxyd bezogen, das sich nach dem Aufschliessen mit Natriumbisulfat vollkommen klar in Wasser wie in Salzsäure auflöste, und keine Spur von Eisenreaktion gab.

Die beiden Oxyde wurden für sich allein mi Natriumbisulfat aufgeschlossen, mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht, und mit Ammoniak gefällt, um sie durch abermalige Lösung mit Salzsäure ins Chlorid zu verwandeln. Denn, wie schon Baskerville bemerkt, ist es nicht möglich, das Zirkonium, wenn es als Sulfat in Lösung ist, mit schwefliger Säure zu fällen. Die Hydroxyde wurden für sich allein gefällt, weil Zirkoniumhydroxyd, wenn es mit Wasser gekocht worden ist, sich schwer und nur mit conc. Salzsäure zum grössten Teile nach längerem

[1]) J. Amer. Ch. Soc. 16, 475—76.

Erhitzen löst. Der nach einhalbstündigem Kochen ungelöst gebliebene geringe Rückstand wurde abfiltriert und später mit der Hauptmenge von Zirkonoxyd geglüht und gewogen.

Zu der Hauptmenge wurde das gesondert gefällte und mit verdünnter Salzsäure gelöste Aluminium gegeben, zuerst das Zirkon als Hydroxyd mit schwefliger Säure und im Filtrate das Aluminium mit Ammoniak gefällt. Es ist wesentlich, aus nicht zu saurer Lösung das Zirkon zu fällen, man überneutralisiert etwas, und bringt mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure den entstandenen Niederschlag eben wieder in Lösung. Um den Niederschlag sofort zu erhalten, erhitzt man die Lösung erst fast bis zum Kochen, und gibt dann die schweflige Säure im Ueberschusse zu. Ausgewaschen wurde Zirkon wie gewöhnlich mit heissem Wasser. Nach dem Abwägen wurden die etwas zu hohen Resultate noch rektifiziert durch Aufschliessen des Zirkonoxydes mit Natriumbisulfat und Abdampfen mit Salzsäure, bezw. durch Behandlung des Aluminiumoxydes im Bleitopf mit Flussäure aus Schwefelsäure und Calciumfluorid.

	I.		II.
Angewandt:	Gefunden:	Angewandt:	Gefunden:
ZrO_2 : 0,0596 g	0,0595 g	0,0606 g	0,0605 g
	= 99,83 %		= 99.84 %
Al_2O_3 : 0,0408 g	0,0408 g	0,0427 g	0,0426 g
	= 100,00 %		= 99,76 %

Hiernach ist diese Trennungsmethode befriedigend und in vielen Fällen jedenfalls bequemer als die Fällung mit Natriumjodat, die nicht zugleich auch eine Trennung von Eisen zulässt. Sie hat den weiteren Vorzug, dass im Filtrate des Zirkons Eisen und Aluminium leicht in üblicher Weise bestimmt werden können.

Im Zusammenhange mit dieser analytischen Erörterung mögen hier noch einige Aufschliessungsmethoden erwähnt werden, welche mehr oder weniger für alle Zirkonlegierungen Geltung besitzen:

Aufschliessungen mit Aetznatron, Natriumsuperoxyd und Salpeter im Silbertiegel sind zwecklos. Schmilzt man

eine Zirkonlegierung im Platintiegel, so beobachtet man gewöhnlich das Auftreten von gelben Flammen auf der schmelzenden Soda, deren Ursache nicht recht erklärlich ist. Die gleiche Erscheinung entsteht auch beim Schmelzen von anderen Metallen (z. B. Aluminium, Magnesium, Cer) unter einer Decke von geschmolzenem Kalium- oder Baryumchlorid. Man könnte zur Annahme geneigt sein, dass es sich in letzterem Falle um verbrennenden Wasserstoff handelt, der entweder bei der elektrolytischen Abscheidung dieser Metalle aufgenommen wurde, oder aber um Einwirkung der Metalle auf Wasser, welches in der geschmolzenen Soda noch spurenweise vorhanden sein könnte. Die letztere Annahme erscheint allerdings recht gezwungen, und auch die für Aluminium etc. mögliche Occlusion oder Bindung von Wasserstoff ist im Falle der Zirkonlegierungen nicht recht zulässig, weil es sich um Metalle handelt, welche bei ihrer Darstellung überhaupt nicht mit wasserstoffhaltigen Substanzen in Berührung kommen.

Mit Soda und Salpeter erhält man bei fast jeder Legierung völlige Aufschliessung in verhältnismässig kurzer Zeit. Indessen muss man dabei in Betracht ziehen, dass der schmelzende Salpeter das Platin ziemlich stark angreift, und dass durch die Verbrennung des Zirkonmetalles sehr bedeutende Wärmemengen entwickelt werden, so zwar, dass bei Berührung von grösseren verbrennenden Metallpartikeln mit dem Platintiegel leicht ein Durchschmelzen desselben stattfinden kann. Es empfiehlt sich daher, auch um lästiges Spritzen zu vermeiden, den Platintiegel zunächst mit einer geschmolzenen Schicht von Soda auszukleiden, und erst dann die Zirkonlegierung in kleinen Anteilen und mit ganz geringen Mengen von Salpeter einzutragen. Dort, wo es angängig ist, wird man auch wohl mit Vorteil die Substanz vorher erst glühen, und dann mit Soda aufzuschliessen versuchen.

Der kürzeste Weg zur Aufschliessung besteht meistens in der Anwendung von Flussäure, bezw. von Monokaliumfluorid, und es ist bei der Analyse von Zirkonmetall selbst, wie schon berichtet, nur Flussäure anwendbar. Mit Kalium-

bifluorid erreicht man mit dem Bunsenbrenner schnell eine restlose Auflösung; kalte konzentrierte Flussäure reagiert oft schon so heftig, dass ihre Anwendung ausgeschlossen ist; man muss daher ziemlich stark verdünnen und dann noch einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugeben. Genau das gleiche Resultat erhält man, wenn man verdünnte Salpetersäure, der man einige Tropfen Flussäure zugesetzt hat, zum Lösen verwendet.

Erst im Verlaufe dieser Untersuchungen erfuhr ich, dass man Flussäure besser vermeidet zum Lösen von Zirkonium und Zirkonverbindungen, da, wie E Neumann gefunden hat, eine teilweise Verflüchtigung von Zirkon, wahrscheinlich von Zirkontetrafluorid, stattfindet, wodurch natürlich zu niedrige Resultate erhalten werden. Neumann hat gefunden, dass die Resultate um so niedriger werden, jemehr Flussäure angewendet wird.

Zirkon-Eisen-Legierung.

Wir haben schon an einer früheren Stelle erwähnt, dass die Reduktion des Zirkonoxydes mit Aluminium auch dann gelingt, wenn man noch eine andere leichter reduzierbare Substanz hinzugibt, weil dann, z. B im Falle des Eisenoxydes, das rasch und sicher entstehende Eisen sogleich das ebenfalls gebildete Zirkonmetall aufnehmen kann, unter Entstehung einer Legierung, deren Schmelzpunkt wesentlich niedriger ist als derjenige des Zirkonmetalles allein. Gerade die Verfolgung dieser Tatsache an Eisen-Zirkon-Legierungen schien von besonderer Wichtigkeit, weil solche Legierungen verwendet werden können zur Herstellung von Stahl- und Eisengüssen. Das Zirkon wirkt nämlich in gleicher Weise wie das Aluminium, Sauerstoff entziehend und es hat wie das Titan die Eigenschaft, stark Stickstoff aufzunehmen. Sauerstoff und auch Stickstoff sind es aber, welche die Qualität des Stahles in ungünstiger Weise beeinflussen. Man hat in letzter Zeit insbesondere mit dem Titan nach dieser Richtung hin sehr günstige Erfolge erzielt und einige mit Zirkon angestellte orientierende Versuche haben erwiesen,

dass auch dieses Metall in gleicher Weiss verwendet werden kann. Die Versuche zur Herstellung des Zirkon-Eisens wurden teilweise in sehr grossem Masstabe unter Verwendung bis zu 50 kg. Zirkonoxyd ausgeführt. Es wurden folgende Mischungsverhältnisse abgebrannt:

I.	II.	III.
1 Kg ZrO_2	1 Kg ZrO_2	1 Kg ZrO_2
300 g Al-gries	300 g Al-gries	300 g Al-gries
1 Kg Eisenthermit	$^1/_2$ Kg Thermit	1,8 Kg Thermit

Die erhaltenen Metalle hatten ein eisenartiges Aussehen und besassen meist gelbe Anlauffarben. Die nach der Natriumjodat-Methode ermittelte Zusammensetzung der meist gut durchgeschmolzenen Metallklumpen hinsichtlich ihres Eisen- und Zirkongehaltes war:

I.

Angewandt:	0,3782 g Metall	
Erhalten:	0,1078 g ZrO_2	— : 21,16 % Zr
	0,4156 g Fe_2O_3	— : 76,91 % Fe
		Sa. 98,07 %

II.

Angewandt:	0,2991 g Metall	
Erhalten:	0,2109 g ZrO_2	— : 52,34 % Zr
	0,1984 g Fe_2O_3	— : 46,39 % Fe
		Sa. 98,73 %

III.

Angewandt:	0,4102 g Metall	
Erhalten:	0,1720 g ZrO_2	— : 31,12 % Zr
	0,4001 g Fe_2O_3	— : 68,23 % Fe
		Sa. 99,35 %

Da die Ausbeuten an Metall nur etwa 30 % betrugen, und diese, wie man sieht, meist Eisen in erheblich grösseren Mengen als Zirkon enthielten, so folgt daraus, dass sich ein sehr bedeutender Teil des Zirkonoxydes der Reduktion entzogen hatte.

Günstiger waren die Ergebnisse bei Anwendung von Erhitzungsmasse: Die Mischungen brannten ziemlich rasch

ab, die Schlacken kamen in guten Fluss und auch die Metallausbeuten waren wesentlich höhere als früher. Dies war besonders dann der Fall, wenn man sehr feinkörniges und vollkommen fettfreies Aluminiumpulver anwendete. — Alle diese Versuche wurden in mit Magnesiumoxyd gut gefütterten Tiegeln angestellt, weshalb die Verunreinigungen sehr geringe waren.

Zirkon-Chrom-Legierung.

Zum Zwecke der Herstellung von Legierungen des Zirkoniums mit Chrom konnte man nach zwei Methoden verfahren; beide kamen auch in Anwendung und lieferten brauchbare Resultate. Das eine Verfahren bestand darin, dass man Zirkonoxyd und Chromoxyd mit der nötigen Menge Aluminium mischte und einen genügenden Zusatz an Erhitzungsmasse beigab; man konnte aber auch an Stelle der chlorathaltigen Erhitzungsmasse eine leicht Sauerstoff abgebende Chromverbindung, nämlich Kaliumbichromat anwenden. Man hatte in diesem Falle noch einen besonderen Vorteil zu erwarten, der darin bestand, dass das Chlorkalium in Wegfall kam, und so die mit dem Verdampfen des Chlorkaliums entstehenden gewaltigen Wärmeverluste vermieden und der schmelzenden Reaktionsmasse erspart bleiben konnten.

Die Ausführung dieser Versuche mit Kaliumbichromat ergab indessen nicht das erwartete Resultat, wenigstens insoferne nicht, als eine ebenso starke Bildung von Dämpfen eintrat, wie im Falle der Anwendung des Kaliumchlorats.

Was die Dämpfe anbelangt, so wurden auch Versuche angestellt darüber, wie sich Kaliumchlorat und Aluminium, und Kaliumbichromat mit Aluminium beim Entzünden verhalten. In beiden Fällen entstand eine Explosion mit ungeheuerer Entwicklung von weissem Rauche, und es war nichts mehr im Tiegel zurückgeblieben. Nur in letzterem Falle war der Tiegel an der Wandung mit grünem Chromoxyd ausgekleidet.

I. Verwendung von Kaliumbichromat.

Die Versuche wurden in den durch die nachfolgenden Gleichungen angegebenen Mengenverhältnissen ausgeführt:

$3\,ZrO_2 + 4\,Al = 3\,Zr + 2\,Al_2O_3$; $K_2Cr_2O_7 + 4\,Al = K_2O + 2\,Cr + 2\,Al_2O_3$.

1. 130 g ($ZrO_2 \times Al$), 110 g ($K_2Cr_2O_7 \times Al$).

Bei schnellem, sprühendem Abbrennen unter enormer Entwicklung von weissem Rauche ergab sich ein völlig kompakter, schlackenfreier, stahlgrauer Regulus von 35 g Gewicht (40 % der Theorie) der stellenweise die charakteristischen Anlauffarben des Zirkoniums zeigte. Die Schlacke war durchsetzt mit kleinen, goldglänzenden Metallkügelchen.

Die Legierung, die einen glänzend weissen Bruch besass, also von sehr dichter Beschaffenheit war, ritzte Glas und war ziemlich spröde.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Metalles:

Angewandt:	0,3474 g	Metall		
Erhalten:	1,3170 g	$PbCrO_4$	— : 59,63 %	Cr
	0,0622 g	ZrO_2	— : 13,24 »	Zr
	0,0834 g	SiO_2	— : 11,20 »	Si
	0,0367 g	Fe_2O_3	— : 7,40 »	Fe
	0,0353 g	Al_2O_3	— : 5,37 »	Al
	0,0050 g	CaO	— : 1,91 »	Ca
	0,0015 g	$Mg_2P_2O_7$	— : 0,09 »	Mg
			Sa. 98,84 %	

Angewandt:	0,1996 g	Metall		
Erhalten:	0,7454 g	$PbCrO_4$	— : 60,14 %	Cr
	0,0361 g	ZrO_2	— : 13,37 »	Zr
	0,0471 g	SiO_2	— : 11,02 »	Si
	0,0214 g	Fe_2O_3	— : 7,52 »	Fe
	0,0257 g	Al_2O_3	— : 5,69 »	Al
	0,0048 g	CaO	— : 1,72 »	Ca
	0,0002 g	$Mg_2P_2O_7$	— : 0,02 »	Mg
			Sa. 99,48 %	

Das zur Analyse angewendete Verfahren war folgendes: Die Substanz wurde in verdünnter Salzsäure, der von Zeit zu Zeit etwas konzentrierte Säure zugegeben wurde, unter Erwärmen gelöst. Die Auflösung beanspruchte ungefähr eine Stunde bei einer angewandten Menge von ca. 0,3 g Substanz.

Nach Abscheidung der Kieselsäure durch dreimaliges Eindampfen wurde die Lösung der salzsauren Metalle in eine mit konzentrierter Aetzkalilösung gefüllte Porzellanschale gespült und mit Bromwasser eingedampft. Der Niederschlag enthielt alles Eisen, den grössten Teil des Zirkons, und etwas Aluminium. In der vom Niederschlag befreiten Chromatlösung wurde nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure das Aluminium und der Rest des Zirkons mit Ammoniak, im Filtrat das Chrom als Bleichromat gefällt und gewogen. Zirkon und Aluminium wurden mit schwefliger Säure getrennt, ebenso das im ersten Niederschlage sich befindende Eisen und Zirkon. Die durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure musste noch rektifiziert werden.

Die Legierungen enthalten das Silicium in chemischer Verbindung und nicht als freies Element; es geht das daraus hervor, dass sie bei Behandlung mit Säuren keinen Rückstand von elementarem Silicium hinterlassen, sondern dass sich entweder ein Teil des Siliciums im Rückstand als Kieselsäure befindet oder beim Abdampfen der salzsauren Lösung als solche abgeschieden wird. Wenn in einzelnen Fällen schwarze Löserückstände hinterblieben, so wurden sie stets durch Behandlung mit Flussäure oder Natronlauge geprüft, wobei sich immer Abwesenheit von freiem Silicium ergab.

Titan, herrührend von dem geringen Titangehalt der angewandten Zirkonerde, wurde in keiner Legierung nachgewiesen.

Ebenso ergab eine Untersuchung auf Kohlenstoff ein negatives Resultat. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz, mit Bleidioxyd innig vermengt, geglüht, und das entstandene Gas in Barytwasser eingeleitet. Das Baryumhydroxyd blieb vollständig klar.

2. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 110 g ($K_2Cr_2O_7 \times Al$).

Es erfolgte ein langsames Abbrennen der Masse, und ein regulinisches Metall wurde nicht erhalten. Auch ein Ueberschuss von Aluminium ergab in dieser Zusammensetzung der Mischung keinen Regulus. Es wurde daher wieder das Mengenverhältnis des ersten Versuches angewandt, um zu prüfen, ob das Resultat auch bei grösserer Menge das gleiche sei:

3. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 220 g ($K_2Cr_2O_7 \times Al$).
4. 390 g ($ZrO_2 \times Al$), 330 g ($K_2Cr_2O_7 \times Al$).

Auch in diesen beiden letzten Fällen wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie bei Versuch I.

Nach diesen Versuchen ist es also nicht möglich, durch Zusatz von Kaliumbichromat und Aluminium den Zirkongehalt des Metalles über eine gewisse Grenze hinaus (ca. 13 %) zu steigern.

II. Verwendung von Chromoxyd.

Chromoxyd wird durch Aluminium ziemlich leicht zu Metall reduziert. Wir haben bei den Versuchen zum Zwecke der Herstellung von Zirkon-Eisen-Legierungen gesehen (S. 18) dass durch die Anwesenheit des Eisenoxydes das Zirkonoxyd veranlasst wird, mit Aluminium reduziert zu werden, sodass man also auch ohne Anwendung von Erhitzungsmasse eine Reduktion des Zirkonoxydes erzielen kann. Man konnte demzufolge auch erwarten, dass im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit von Chromoxyd ebenfalls Zirkonoxyd reduziert werden würde, und sonach Chrom-Zirkon-Legierungen erhalten werden könnten. Es war dabei allerdings in Betracht zu ziehen, dass das Chromoxyd wesentlich schwerer reduziert wird als Eisenoxyd. Damit erklären sich auch die weniger günstigen Ergebnisse, sowie die Tatsache, dass nur bei Anwendung von verhältnismässig grossen Chromoxydmengen überhaupt Reduktionen eintraten und Legierungen erhalten wurden.

Es war nämlich nur dann möglich, Metall zu erzielen, wenn zu einer Menge von 150 g ($ZrO_2 \times Al$) mindestens dieselbe Menge Chromoxyd $\times$ Aluminium zugesetzt wurde. Das auf diese Weise gewonnene Metall war aber niemals glatt ge-

schmolzen, sondern blasig und porös, und um besser geschmolzenes und zirkonreicheres Metall zu erhalten, musste daher die Erhitzungsmasse beigemengt werden.

$$Cr_2O_3 + 2\,Al = 2\,Cr + Al_2O_3.$$

1. 150 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g ($Cr_2O_3 \times Al$), 50 g Erhitzungsmasse
2. 300 g ($ZrO_2 \times Al$), 125 g ($Cr_2O_3 \times Al$), 100 g » »

In beiden Fällen fand eine heftige Reaktion statt, welche einen kompakten Regulus lieferte, dessen Gewicht etwa 40 % der nach der Theorie zu erwartenden Ausbeute betrug. Der zweite Versuch verlief so heftig, und die Schlacke war so schwer schmelzbar, dass das entstandene Metall stellenweise nicht einmal von Schlacke überzogen war; trotzdem war es nicht verbrannt.

Die Analyse der beim letzten Versuch erhaltenen Legierung ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,2432 g	Metall		
Erhalten:	0,8656 g	$PbCrO_4$	— : 57,30 %	Cr
	0,0781 g	ZrO_2	— : 23,77 »	Zr
	0,0454 g	SiO_2	— : 8,72 »	Si
	0,0227 g	Fe_2O_3	— : 6,54 »	Fe
	0,0150 g	Al_2O_3	— : 3,27 »	Al
	0,0028 g	CaO	— : 0,83 »	Ca
	0,0002 g	$Mg_2P_2O_7$	— : 0,02 »	Mg
			Sa. 100,45 %	

Angewandt:	0,1774 g	Metall		
Erhalten:	0,6280 g	$PbCrO_4$	— : 56,99 %	Cr
	0,0577 g	ZrO_2	— : 24,10 »	Zr
	0,0317 g	SiO_2	— : 8,33 »	Si
	0,0171 g	Fe_2O_3	— : 6,73 »	Fe
	0,0111 g	Al_2O_3	— : 3,31 »	Al
	0,0014 g	CaO	— : 0,57 »	Ca
	— — g	$Mg_2P_2O_7$	— : — »	Mg
			Sa. 100,03 %	

Es ist daraus ersichtlich, dass man durch Zusatz der Erhitzungsmasse ein Metall von wesentlich höherem Zirkongehalt erhält.

Zirkon-Mangan-Legierung.

Auch hier wieder konnte das Mangan in Form zweier verschiedener Verbindungen verwendet werden, nämlich als Braunstein und als Kaliumpermanganat. Die Reaktionen verliefen ganz ähnlich wie im Falle des Chroms.

Interessant war, dass beim Abbrennen mit Kaliumpermanganat sich ein starker grüner Rauch entwickelte, der mit weissem untermischt war. Um die qualitativen Bestandteile des ersteren zu ermitteln, wurde er bei einem Versuch mit einem über den Tiegel gehaltenen Emailgefäss aufgefangen. Das an den Wänden in geringer Menge sublimierte Pulver löste sich nur in Königswasser, und von Basen konnte nur die Anwesenheit von Mangan ermittelt werden. Ein Entzünden von Kaliumpermanganat und Aluminium allein ergab eine Explosion mit nur weissem Rauche. Sonach wird dieser wohl aus Kaliumoxyd bestehen.

Die Mengenverhältnisse für Kaliumpermanganat und Aluminium wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$6\ KMnO_4 + 14\ Al = 3\ K_2O + 6\ Mn + 7\ Al_2O_3.$$

I. Verwendung von Kaliumpermanganat.

1. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 360 g ($KMnO_4 \times Al$).

Die Reaktion erfolgte unter Explosion, sodass die ganze Masse aus dem Tiegel hinausgeschleudert wurde.

2. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 180 g ($KMnO_4 \times Al$).

Bei einer um ein Geringes weniger heftigen Reaktion wurde ein kompakter Regulus von ca. 100 g (60 % der Theorie) gewonnen.

Die enstandene Legierung war ungemein spröde, sehr hart und ritzte Glas Bei den noch in der Schlacke verteilten Metallstückchen wurden oft Anlauffarben von schöner goldgelber Farbe bemerkt. Die analytische Untersuchung des Metalles ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,0685 g	Metall	
Erhalten:	0,0434 g	Mn_3O_4	— : 45,96 % Mn
	0,0313 g	ZrO_2	— : 33,81 » Zr
	0,0120 g	SiO_2	— : 8,18 » Si
	0,0092 g	Al_2O_3	— : 7,09 » Al
	0,0032 g	Fe_2O_3	— : 3,24 » Fe
	0,0012 g	CaO	— : 1,22 » Ca
			Sa. 99 50 %

Angewandt:	0,1734 g	Metall	
Erhalten:	0,1104 g	Mn_3O_4	— : 45,88 % Mn
	0,0797 g	ZrO_2	— : 34,01 » Zr
	0,0289 g	SiO_2	— : 7,79 » Si
	0,0224 g	Al_2O_3	— : 6,84 » Al
	0,0087 g	Fe_2O_3	— : 3,52 » Fe
	0,0024 g	CaO	— : 0,99 » Ca
			Sa. 99,03 %

Das Metall wurde in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure durch dreimaliges Eindampfen abgeschieden. Hierauf wurde das Zirkon durch schweflige Säure gefällt und im Filtrat durch zweimalige Fällung mit Natriumacetat das Eisen und Aluminium vom Mangan getrennt. Das Filtrat wurde mit Bromwasser eingedampft, der Niederschlag von Mangansuperoxyd mit Salzsäure und schwefliger Säure wieder gelöst, und das Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak von neuem gefällt.

3. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 145 g ($KMnO_4 \times Al$) (weniger Permanganat).

Die Reaktion war weniger heftig als im vorigen Fall, und man erhielt ein Metall, welches infolge ungenügender Schmelzung stark von Schlacke durchsetzt war.

4. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 90 g ($KMnO_4 \times Al$).

Hier blieb im wesentlichen nur Schlacke zurück mit etwas eingesprengtem Metall in Form von goldglänzenden Metallkügelchen.

Mischung 2 lieferte somit das beste Resultat, wie durch öftere Wiederholung der Versuche festgestellt wurde.

II. Verwendung von Braunstein.

Der sauerstoffreiche Braunstein gibt mit Aluminium eine starke Reaktion; mischt man ihm dagegen (Zirkonoxyd × Aluminium) in beträchtlicher Menge zu, so wird die Reaktion merklich geschwächt; verschiedene Versuche, welche mit derartigen Gemischen angestellt wurden, ergaben nur schlechte Ausbeuten oder unvollkommen geschmolzenes Metall. Es scheint, dass der Braunstein schon vor der Reaktion mit Aluminium einen Teil seines Sauerstoffes abgibt, und dass dieser es ist, welcher durch sein Entweichen bedeutende Mengen von Aluminium aus dem Tiegel herauswirft, und überhaupt den ganzen Prozess in einer unvorteilhaften Weise beeinflusst. Wollte man diesem Uebelstand begegnen, so war dies vielleicht dadurch teilweise möglich, dass man die sehr fein pulverisierten Gemische sehr stark zusammenpresste, weil auf solche Weise die chemische Einwirkung des Aluminiums auf den Braunstein beschleunigt werden und nicht genügend Zeit für die chemische Zersetzung des Braunsteines übrig bleiben würde. Deshalb wurden die Reaktionsgemenge unter starkem Drucke in die schon erwähnten Blechzylinder gepresst und entzündet. Bei Ausführung dieser Versuche ergab sich jedoch nur eine unbedeutende Verbesserung des Resultates.

Mischte man dagegen dem Braunstein-Zirkon-Aluminiumgemenge noch Erhitzungsmasse zu, so wurden wesentlich bessere Ergebnisse erzielt. Die so erhaltenen Metalle waren stets besser geschmolzen, und die erzielten Ausbeuten wesentlich günstigere als bei Abwesenheit von Erhitzungsmasse. Führte man die Reaktion in einem offenen Tiegel, also ohne Pressung aus, so war dieselbe so heftig, dass fast die ganze Menge herausgeschleudert wurde. Man musste also den Zirkonoxydgehalt bedeutend steigern, um reguliuisches Metall zu erhalten und man bekam natürlich dann zirkonreiche Legierungen. Hatte man aber die Massen in einen Blechzylinder unter Druck eingebracht, so war zwar die Reaktion auch heftig, aber ein Herausschleudern der Substanzen fand in geringerem Masse statt und man erhielt gut geschmolzene

Metalle, deren Mangangehalt aber meistens ein sehr beträchtlicher war.

Es mag hier bemerkt werden, dass sich beim Abbrennen mit Braunstein nie ein grüner, sondern immer nur bräunlich weisser Rauch entwickelte. Da der Braunstein wasserhaltig ist, und sein Wasser selbst bei der Temperatur von 210°, wo er nach Dammer Sauerstoff abzugeben beginnt, noch nicht völlig verliert, so wurden Versuche angestellt mit Braunstein, welcher bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, sowie auch geglüht, also bereits in Manganoxydoxydul übergeführt worden war Die Mischungsverhältnisse der Massen, welche zuerst in hessischen Tiegeln abgebrannt wurden, waren nach der Gleichung berechnet:

$3\,MnO_2 + 4\,Al = 3\,Mn + 2\,Al_2O_3$ bezw. $3\,Mn_3O_4 + 8\,Al = 9\,Mn + 4\,Al_2O_3$.

1. 130 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g ($MnO_2 \times Al$) (getrocknet bei 122°).

Die Mischung brannte ruhig ab mit leuchtender, nicht viel sprühender Flamme. Uebrig blieb eine sehr harte Masse, bestehend zum grössten Teil aus Schlacke und etwas eingesprengtem Metall.

Dieselbe Mischung, bei 160° getrocknet ergab das gleiche Resultat.

2. 260 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g ($MnO_2 \times Al$).

Wie vorauszusehen, verlief die Reaktion zu langsam, um Metall zu ergeben.

3. 195 g ($ZrO_2 \times Al$), 300 g ($MnO_2 \times Al$) (getrocknet bei 122°).

Hier ergab sich im wesentlichen dasselbe Resultat wie bei Versuch 1. Nachdem aber eine Mischung von derselben Zusammensetzung bei 160° getrocknet war, geschah das Abbrennen rasch genug, um in der sehr harten Schlacke ziemlich zahlreiche, spröde, krystallisierte, aber noch unzusammenhängende Metallkörner zurückzulassen.

Um einigermassen gut geschmolzenes Metall zu bekommen, muss man also etwa anderthalb mal soviel (Braunstein × Aluminium) wie (Zirkonoxyd × Aluminium) nehmen, und zwar muss der Braunstein vorher mindestens bei einer Temperatur von 160° erhitzt worden sein. Folgende drei

Versuche, bei welchen der Braunstein bei 175° getrocknet wurde, werden dies Ergebnis noch bestätigen: Eine Mischung: 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 110 g ($MnO_2 \times Al$) ergab viel Schlacke mit einigen eingesprengten Metallkörnern, während 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 130 g ($MnO_2 \times Al$), einen zwar noch nicht kompakten, und mit Schlacke noch vielfach durchsetzten, aber dennoch der Masse nach beträchtlichen Regulus lieferten. Sobald mehr Braunstein hinzugesetzt wurde, wie bei der Mischung: 80 g ($ZrO_2 \times Al$), 160 g ($MnO_2 \times Al$) wurde infolge zu heftiger Reaktion der ganze Tiegelinhalt herausgeschleudert, nur einige Metallkügelchen waren bei diesem letzteren Versuch an der Wand hängen geblieben.

Nun wurden einige Versuche mit gepresstem Material im Blechzylinder ausgeführt. Getrocknet wurde Braunstein für die weiteren Versuche immer bei 175°, und das Gemenge wurde vor dem Abbrennen einem Drucke von 12 Atmosphären ausgesetzt.

4. 80 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g ($MnO_2 \times Al$).

Die Mischung brannte zwar gleichmässig, aber nicht schnell und heftig genug ab, sodass nur Schlacke mit etwas eingesprengtem Metall übrig blieb.

5. 80 g ($ZrO_2 \times Al$), 160 g ($MnO_2 \times Al$).

Mit dieser Zusammensetzung der Mischung, mit welcher im hessischen Tiegel infolge zu heftiger Reaktion alles herausgeschleudert worden war, wurde hier bei sprühendem Abbrennen viel blasiges Metall erzielt.

Es war somit erreicht, auch mit viel Braunstein Metall zu gewinnen. Da dasselbe aber nicht kompakt geschmolzen war, wurde nun gepresstes Material noch unter Zusatz von Erhitzungsmasse verwendet. Da der Zylinderboden meistens durchschmolz, wurde er nun in Zirkonerde eingebettet, sowohl um Kieselsäureaufnahme des Metalles, etwa durch Sand, zu verhüten, als auch, um es vor der freien Luft beim Ausfliessen zu schützen.

6. 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g ($MnO_2 \times Al$), 25 g Erhitzungsmasse.

Die Reaktion, obwohl explosionsartig verlaufen, ergab

einen völlig kompakten Regulus von geringer Härte von 36 g Gewicht. (Ausbeute ca. 25 %). Derselbe ritzte nicht Glas, wie es sonst bei Zirkonlegierungen der Fall ist, und liess sich am Schmirgelstein mit Leichtigkeit ohne Funkenerzeugung abschleifen. Es besteht nämlich die Tatsache, was für alle Zirkonlegierungen gilt, dass mit Zunahme des Zirkongehaltes schnell eine Steigerung der Härte und Sprödigkeit des Metalles eintritt. Umgekehrt erweisen sich gewöhnlich zirkonarme Legierungen als zähe, dehnbar und leicht schleifbar. Für die Technik werden wohl überhaupt nur Legierungen mit ca. 1 % Zirkongehalt in Betracht kommen.

Es gelang mir nicht, das bei diesem Versuch gewonnene Metall mit einem anderen Lösungsmittel, als mit Flussäure aufzuschliessen, ganz im Gegensatz zu dem durch Abbrennen mit Permanganat erhaltenen Metall, das trotz des hohen Zirkongehaltes leicht und vollständig durch warme Salzsäure zersetzt wurde.

Die Analyse, die im übrigen gleich der bei der anderen Manganlegierung angewendeten verlief, ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,0878 g	Metall		
Erhalten:	0,0970 g	Mn_3O_4	— : 80,30 %	Mn
	0,0121 g	Al_2O_3	— : 7,33 »	Al
	0,0064 g	ZrO_2	— : 5,42 »	Zr
	0,0055 g	Fe_2O_3	— : 4,38 »	Fe
nicht bestimmt	— — —	SiO_2	— : — —	Si
			Sa. 97,43 %	

Angewandt:	0.1008 g	Metall		
Erhalten:	0,1121 g	Mn_3O_4	— : 80,15 %	Mn
	0,0139 g	Al_2O_3	— : 7,31 »	Al
	0,0080 g	ZrO_2	— : 5,61 »	Zr
	0,0069 g	Fe_2O_3	— : 4,76 »	Fe
nicht bestimmt	— — —	SiO_2	— : — —	Si
			Sa. 97,83 %	

7. 150 g (ZrO_2 × Al), 150 g (MnO_2 × Al), 30 g Erhitzungsmasse.

Infolge des zu geringen Zusatzes von Erhitzungsmasse geschah das Abbrennen zu langsam, und blieb viel mit Metall durchsetzte Schlacke zurück

Bei den folgenden Versuchen wurde Mangandioxyd durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt.

8. 150 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g ($Mn_3O_4 \times Al$), 50 g Erhitzungsmasse.

Die Ausbeute war ein 42 g schwerer, ganz kompakter Regulus. Das Metall, das diesmal infolge ungeschickter Manipulation an die freie Luft geflossen war, verbrannte dennoch nicht, und seine Farbe ging durch blau, violett in schönes Goldgelb über.

Will man also mit viel Braunstein die Reduktion ausführen, d. h eine zirkonarme und ganz kompakte Legierung gewinnen, so wird man mit Vorteil eine Pressung des Materials unter Zusatz der Erhitzungsmasse verwenden. Auch mit Permanganat wird wegen der Heftigkeit der Reaktion keine zirkonarme Legierung gewonnen werden können. Ebenso wenig genügt ein blosses Abbrennen in hessischen Tiegeln, auch nicht unter Zusatz der Erhitzungsmasse, da dieselbe bei grossem Braunsteingehalt der Masse zu heftig wirkt. Wogegen Mischungen mit weniger Braunsteinbeimengung, mit Erhitzungsmasse in hessischen Tiegeln entzündet, immer gut geschmolzenes Metall ergeben werden. Folgende zwei Versuche, die in hessischen Tiegeln abgebrannt wurden, sollen dies noch erläutern:

9. 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g ($Mn_3O_4 \times Al$), 25 g Erhitzungsmasse.

Während hier die ganze Masse aus dem Tiegel geschleudert wurde, erhielt ich bei Versuch

10. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 150 g ($Mn_3O_4 \times Al$), 50 g Erhitzungsmasse.

einen fast völlig kompakt geschmolzenen, sehr spröden Regulus von 80 g Gewicht. (Ausbeute 37 %).

Zirkon-Wolfram-Legierung.

Als Wolfram liefernde Substanzen kamen besonders Wolframit und Wolframsäure in Betracht. Versuche zur Reduktion von Wolframit mit Aluminium hatte schon A. Martin[1]) mit Erfolg durchgeführt. Demnach liess sich erwarten, dass durch die Leichtigkeit und Heftigkeit, mit welcher diese Reaktion stattfindet, auch zugesetztes Zirkonoxyd von Aluminium genügend reduziert werden würde, um sich als Metall mit dem Wolfram zu legieren. In der Tat liess sich auf solche Weise aber nur unvollkommen geschmolzenes Metall erzielen, sodass die Zugabe von Erhitzungsmasse erforderlich wurde. Ob diese Beigabe auch bei Anwendung der um so viel leichter reduzierbaren Wolframsäure unter allen Umständen notwendig ist, konnte nicht mehr ermittelt werden.

I. Anwendung von Wolframit.

Der zur Anwendung gekommene Wolframit bestand nach der von A. Martin ausgeführten Analyse aus: 74,89 % WO_3, 1,58 % SiO_2, 7,79 % FeO, 12,39 % MnO, 3,06 % CaO und Spuren von MgO.

Die Mischungsverhältnisse von Wolframit und Aluminium wurden berechnet nach der Gleichung:

$$3\ Fe\ (Mn)\ WO_4 + 8\ Al = 3\ Fe\ (Mn) + 3\ W + 4\ Al_2O_3.$$

1. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 200 g (Wolframit $\times$ Al).

Das Abbrennen geschah langsam und sprühend mit Entwicklung von weissem Rauche. Regulinisches Metall wurde nicht erhalten.

2. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 250 g (Wolframit $\times$ Al).

Bei diesem und den nächstfolgenden Versuchen begann die Reaktion zuerst immer ganz langsam, um dann plötzlich sehr schnell unter Entwicklung von viel weissem Rauch zu Ende zu gehen. Es blieb viel mit Metall durchsetzte Schlacke zurück. Alle weiteren Versuche, welche angestellt wurden, indem Wolframit in immer reichlicherer Menge zugesetzt

[1]) Zeitschrift f. anorg. Ch. Bd: 65, S. 279.

wurde, bis die Masse (Wolframit × Aluminium) das dreieinhalbfache von (Zirkonoxyd × Aluminium) betrug, zeitigten zwar die Gewinnung von immer reichlicheren Metallmengen, die aber nicht besser geschmolzen waren.

Nachdem man Erhitzungsmasse zur Erhöhung der Temperatur zugesetzt hatte, waren die Resultate besser:

3. 200 g (ZrO_2×Al), 150 g (Wolframit×Al), 50 g Erhitzungsmasse
4. 200 g (» » »), 100 g (» » »), 50 g » »

In beiden Fällen wurde ein blasenfreier Regulus von 80 bezw. 60 g Gewicht (ca. 50 % Ausbeute) erhalten. Sobald weniger Erhitzungsmasse zugesetzt wurde, als dem Verhältnis von 100 g Erhitzungsmasse zu 400 g (ZrO_2 × Al) entspricht, misslang die Reduktion. Dies war übrigens bei allen Zirkonlegierungen der Fall, bei welchen die Erhitzungsmasse in Anwendung kommen musste.

5. 300 g (ZrO_2×Al), 100 g (Wolframit×Al), 50 g Erhitzungsmasse.

Während hier kein kompakt geschmolzenes Metall erzielt wurde, gelang dies leicht, sobald die Erhitzungsmasse auf eine Gewichtsmenge von 100 g erhöht worden war.

6. 300 g (ZrO_2 × Al), 100 g (Wolframit × Al), 100 g Erhitzungsmasse.

Das hier erhaltene Metall mit grauweissem Bruche war von äusserst dichter Beschaffenheit und von ausserordentlicher Härte. Glas wurde mit Leichtigkeit geritzt. Es löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, wie auch am Gebläse nach dem Glühen durch Schmelzen mit Soda auf. Die Lösung in Salzsäure erscheint ganz dunkelbraun, und es könnte daher zuerst scheinen, als ob noch ungelöstes Metall darin verteilt sei. Nach dem Verdünnen mit Wasser aber fällt ein grünblauer Niederschlag aus, der beim Erhitzen am Gebläse gelb wird. Das Filtrat von diesem Niederschlag ist gelb gefärbt von noch gelöster Wolframsäure.

Zur Ausführung der analystischen Untersuchung wurde das Metall vor dem Gebläse im Platintiegel erst eine Stunde geglüht und darauf mit Soda aufgeschlossen. Die Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgezogen, sodass sich im Filtrat das ganze Wolfram als Wolframat, Kieselsäure, Aluminium

und etwas Zirkon befand. Im Niederschlage, der Eisen, Mangan, Zirkon, Calcium und Magnesium enthielt, wurde Zirkon von Eisen und Mangan mit schwefliger Säure getrennt, ebenso hierauf Aluminium und Zirkon. Zur Abscheidung des Wolframs wurde das Filtrat teilweise eingedampft, wobei sich Aluminium und ein Teil des übrigen Zirkons infolge von Hydrolyse abschied. Sodann wurde mit der gleichen Menge konzentrierter Salpetersäure versetzt, und die Wolframsäure zugleich mit der Kieselsäure gefällt. Zur Bestimmung der Wolframsäure wurde nach den Angaben von Treadwell[1]) verfahren und die Kieselsäure durch vorsichtiges Abrauchen mit Flussäure entfernt. Im Filtrat befand sich noch das ganze Aluminium und der Rest von Zirkon; letzteres ist ja bekanntlich in Alkalikarbonaten ziemlich gut löslich.

Die Zusammensetzung des Metalles war folgende:

Angewandt:	0,1602 g	Metall		
Erhalten:	0,0784 g	ZrO_2	— : 36,21 %	Zr
	0,0470 g	WO_3	— : 23,27 »	W
	0,0356 g	Mn_3O_4	— : 16,02 »	Mn
	0,0279 g	Fe_2O_3	— : 12,18 »	Fe
	0,0221 g	Al_2O_3	— : 7,31 »	Al
	0,0110 g	SiO_2	— : 3,12 »	Si
	0,0010 g	CaO	— : 1,32 »	Ca
	0,0003 g	$Mg_2P_2O_7$	— : 0,04 »	Mg
			Sa. 99,47 %	
Angewandt:	0,2134 g	Metall		
Erhalten:	0,1051 g	ZrO_2	— : 36,45 %	Zr
	0,0624 g	WO_3	— : 23.19 »	W
	0,0470 g	Mn_3O_4	— : 15,87 »	Mn
	0,0373 g	Fe_2O_3	— : 12,22 »	Fe
	0,0275 g	Al_2O_3	— : 6,82 »	Al
	0,0153 g	SiO_2	— : 3,35 »	Si
	0,0031 g	CaO	— : 1,05 »	Ca
	0,0003 g	$Mg_2P_2O_7$	— : 0,03 »	Mg
			Sa. 98,98 %	

[1]) Treadwell. Analytische Chemie, Bd. 2, S. 214 ff.

II. Verwendung von Wolframsäure.

$$WO_3 + 2\,Al = W + Al_2O_3.$$

Die ersten Versuche wurden angestellt mit Wolframsäure, die nicht weiter geglüht worden war. Es wurden damit keine Resultate erzielt, da ohne Zusatz der Erhitzungsmasse die Mischung ganz langsam abbrannte, während mit derselben die Reaktion zu heftig wurde, sodass die ganze Masse aus dem Tiegel geschleudert wurde. Erst als ich Wolframsäure, bezogen von der chemischen Fabrik Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen-Rittershausen, im Windofen geglüht hatte, bekam ich günstige Resultate.

1. 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 80 g ($WO_3 \times Al$), 25 g Erhitzungsmasse.
2. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g ($WO_3 \times Al$), 50 g » » .

In beiden Fällen wurde bei raschem Abbrennen und geringer Rauchentwicklung ein kompakter Regulus erzielt, dessen Gewicht etwa 40 % der theoretisch berechneten Masse betrug.

Das Metall des ersten Versuches wurde nach dem schon angegebenen Verfahren analysiert und ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,3588 g	Metall	
Erhalten:	0,2635 g	WO_3	— : 58,24 % W
	0,0976 g	ZrO_2	— : 20,12 » Zr
	0,0606 g	Al_2O_3	— : 8,96 » Al
	0,0436 g	Fe_2O_3	— : 8,51 » Fe
	0,0144 g	SiO_2	— : 1,87 » Si
	0,0070 g	CaO	— : 1,39 » Ca
			Sa. 99,09 %

Angewandt:	0,2919 g	Metall	
Erhalten:	0,2159 g	WO_2	— : 58,67 % W
	0,0815 g	ZrO_2	— : 20.64 » Zr
	0,0502 g	Al_2O_3	— : 9,02 » Al
	0,0368 g	Fe_2O_3	— : 8,83 » Fe
	0,0127 g	SiO_2	— : 2,03 » Si
	0,0053 g	CaO	— : 1,28 » Ca
			Sa. 100,47 %

III. Verwendung von Wolframmetall.

Reduktion von Wofram säure mit Aluminium.

Die Herstellung von Zirkon-Wolfram-Legierungen konnte höchst wahrscheinlich auch in der Weise erreicht werden, dass man einer Zirkonmetall liefernden Reaktionsmasse (Zirkonoxyd, Aluminium und Erhitzungsmasse) von vorneherein Wolframmetall zumischte, in der Erwartung, dass das bei der Reduktion entstehende Zirkon sich legieren würde mit dem Wolframmetall. Es wurden deshalb zunächst einige Versuche über Herstellung von Wolframmetall allein ausgeführt

Sehr widersprechend lauten die Angaben in der Literatur über die Herstellung des Wolframmetalles mit Hilfe von Aluminium. 1899 will Stavenhagen[1]) ein völlig aluminiumfreies Wolfram dargestellt haben, und 1902 erklärt derselbe Verfasser[2]), dass ein aluminiumfreies Metall niemals erhalten werden könnte. Kupelwieser[3]) stellte nach der Goldschmidt'schen Methode ein kohlenstoffreies Wolfram her; gab aber nichts über dessen Aluminiumgehalt an. Goldschmidt selbst, der ein durch Reduktion von Wolframsäure mit Aluminium gewonnenes schön geschmolzenes Wolfram in den Handel bringt, macht keine näheren Angaben über die Art der Herstellung, wogegen Stavenhagen wieder erklärt[4]), einen fast aluminiumfreien, durchgeschmolzenen Wolframregulus unter Zuhilfenahme von flüssiger Luft erhalten zu haben, während er durch einfaches Abbrennen von Wolframsäure mit Aluminium, auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Wolframsäure ein gleiches Resultat nicht erzielen, ja nicht einmal gut geschmolzenes Metall erhalten konnte. A. Martin[5]) gibt an, dass er auf letzterem

[1]) Stavenhagen, Ber. d. chem. Ges. 1899, 15, 15.
[2]) „ „ „ „ „ 1902, 909.
[3]) Kupelwieser. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenbau, XLVII, Nr. 12
[4]) Stavenhagen, Ber d. Chem. Ges. 32,3064.
[5]) A. Martin. Ueber die Darstellung von metall. Wolfram, Dissertation, München, 1908, S. 42.

Wege einen gut geschmolzenen, krystallinischen Regulus bekam, ohne sich jedoch auch über dessen Aluminiumgehalt zu äussern.

Die von mir hierüber ausgeführten Versuche waren folgende:

Zunächst war ich der irrigen Meinung, dass sich Wolframsäure verhältnismässig schwer reduzieren lasse, und wandte daher die Erhitzungsmasse an:

1. 300 g ($WO_3 \times Al$), 100 g Erhitzungsmasse.

Durch die äusserst heftige explosionsartige Reaktion wurde der ganze Tiegelinhalt herausgeschleudert.

2. 300 g ($WO_3 \times Al$), 30 g Erhitzungsmasse.

Auch hier blieb von dem ganzen Inhalt am Grunde des Tiegels nur ein kleines Stückchen Metall zurück, während alles übrige unter Entwicklung von viel grünlich-blauem Rauch herausgeworfen worden war.

3. 300 g ($WO_3 \times Al$).

Obwohl das Gemisch fast ebenso rasch abbrannte, wie bei Anwesenheit der Erhitzungsmasse, doch unter geringerer Rauchentwicklung, ergab sich ein 20 g schwerer kompakt geschmolzener Regulus.

4. Dieselbe Mischung mit Aluminium-Gries brachte eine bedeutend langsamere Reaktion unter Entwicklung von starkem weissem Rauch. Ueber dem ebenfalls 20 g schweren, gut geschmolzenen Regulus befand sich hier noch viel harte Schlacke.

Wie vorauszusehen war, erwies sich das Metall bei einer qualitativen Untersuchung als nicht rein, sondern war als eine aluminiumhaltige Wolframlegierung zu betrachten.

Um die Reaktion zu mildern, wurde nun Aluminiumoxyd in Form von feinem Pulver der Mischung zugegeben. Es wurden zu 300 g ($WO_3 \times Al$) Aluminiumoxyd von 100 g bis zu nur 20 g gegeben, jedoch mit keinem Erfolge. In zu grosser Menge zugegeben, verlangsamte es die Reaktion zu stark, während es in kleinerer Menge überhaupt von keinem Einfluss auf das Abbrennen war.

Nach diesen Misserfolgen, die hauptsächlich bedingt

wurden durch das völlige Entweichen der Wolframsäure, wurde an Baryumsuperoxyd gedacht, das schon einmal bei der Zirkonoxyd-Reduktion eine zwar langsame, aber dennoch sehr heisse Reaktion ergab. Das entstehende Baryumoxyd sollte die Wirkung mildern, aber dennoch nichts von der Hitze nehmen. Die Versuche ergaben aber gleichfalls ein negatives Resultat.

5. 185 g ($WO_3 \times Al$), 84 g ($BaO_2 \times Al$).
6. 185 g » » 28 g » » .

Bei beiden Versuchen wurde die ganze Mischung aus dem Tiegel geschleudert.

Nun wurde Baryumoxyd verwendet.

7. 185 g ($WO_3 \times Al$), 50 g BaO.

Obwohl hier ein langsameres Abbrennen erzielt worden war, blieb doch wieder nichts im Tiegel zurück, ausser etwas Schlacke am Rande. Auffallend war hierbei, dass bei Anwendung von Baryumoxyd, das doch schwerer ist als Aluminiumoxyd, die Reaktion nicht beeinträchtigt wurde.

Wie aus folgendem Versuch hervorgeht, dürfte das etwas zu kleine Quantum der Mischung diese Wirkung zur Folge gehabt haben.

8. 148 g WO_3 + 22 g Al.

Obwohl hier weniger Aluminium, als nach der Gleichung erforderlich, verwandt worden war, blieb doch nichts im Tiegel zurück.

Ueberblickt man die hier gewonnenen Resultate, und erinnert man sich an die Herstellung der Zirkon-Wolfram-Legierung unter Zuhilfenahme von Wolframsäure, so kann man annehmen, dass man bei Anwendung grösserer Mengen und vor allem bei Anwendung etwa des doppelten Quantums (Baryumsuperoxyd × Aluminium) (analog den Mengeverhältnissen der Zirkonoxyd-Wolframsäuremischung) vielleicht doch bessere Metallausbeuten erhalten würde.

Die Wiederholung der Goldschmidt'schen Reduktionsversuche der Wolframsäure mit Aluminium hatte also auch kein günstigeres Reaultat ergeben, als wie man es in der Literatur angegeben findet. Selbst dann nicht, wenn

man noch eine beträchtliche Menge der Erhitzungsmasse zugesetzt hatte. Immerhin war dabei Wolframmetall im geschmolzenen Zustand erhalten worden, doch war es ziemlich stark aluminiumhaltig. Durch Pulverisieren und Schlämmen der Schmelze konnte man noch eine weitere Menge pulverförmigen Metalles gewinnen, welches zu einem Teile der Legierungsversuche mit Zirkon verwendet wurde. Eine weitere Menge des benötigten Wolframmetalles wurde bezogen von der chemischen Fabrik Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen-R., welche Wolfram in sehr reinem Zustand herstellt.

Herstellung der Legierung.

Die zur Erlangung von Zirkon-Wolframlegierungen angestellten Versuche unter Beimischung von Wolframpulver waren folgende:

1. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 200 g W-Metallpulver, 80 g Erhitzungsmasse.

Da die Reaktion nur sehr träge war und da sich infolgedessen auch nur sehr geringe Mengen einer Legierung in der sehr harten Schlacke vorfanden, so wurde die Menge des Wolframmetalles beim nächsten Versuch erniedrigt.

2. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 80 g W, 80 g Erhitzungsmasse.

Die Reaktion war nun wesentlich heftiger, indessen genügte die erzeugte Hitze noch nicht, um ein in befriedigender Weise geschmolzenes Metall zu erzielen; deshalb musste die Erhitzungsmasse noch vermehrt werden.

3. 200 g ($ZrO_2 \times Al$), 80 g W, 100 g Erhitzungsmasse.

Diesmal war die Wärmeentwicklung eine genügende, sodass man eine Legierung von sehr guter Beschaffenheit erhielt; dabei betrug die Metallausbeute 34 %, nämlich 60 g. Das Metall hatte folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,4311 g	Metall		
Erhalten:	0,2922 g	WO_3	— : 54,00 %	W
	0,1924 g	ZrO_2	— : 33,12 »	Zr
	0,0399 g	Fe_2O_3	— : 6,48 »	Fe
	0,0315 g	Al_2O_3	— : 3,88 »	Al
	0,0257 g	SiO_2	— : 2,80 »	Si
	0,0031 g	CaO	— : 0,51 »	Ca
			Sa. 100,79 %	

Es gelingt auch Zirkon-Wolfram-Legierungen von noch höherem Wolframgehalt herzustellen, indessen muss man dann die Menge der aufzuwendenden Erhitzungsmasse noch mehr steigern, als dies bei dem obigen unter 3 erwähnten Versuch geschah.

Zirkon-Nickel-Legierung.

Bei den ersten Versuchen, deren Mischungen nach der Gleichung: $3\,Ni\,O + 2\,Al = 3\,Ni + Al_2O_3$ berechnet waren, wurde grünes, kobaltfreies Nickeloxyd verwandt. Dasselbe erwies sich aber, obwohl vorher geglüht, als untauglich zur Reduktion, da nicht einmal unter Zusatz der Erhitzungsmasse ein Metall erzielt werden konnte. Nickelkarbonat aber, das durch Glühen ins Oxyd übergeführt worden war, genügte vollkommen zu den Versuchen. Während mit Chromoxyd und Mangandioxyd allein kein kompakt geschmolzenes Metall gewonnen werden konnte, liess sich mit Nickeloxydul ohne Zusatz der Erhitzungsmasse eine gut geschmolzene Zirkonlegierung erreichen, ein Ergebnis, das sich im Falle des Kupferoxydes wiederholte.

Die Versuche wurden zunächst unter Zusatz von Kaliumchlorat angestellt:

I. 100 g ($Zr\,O_2 \times Al$), 150 g ($Ni\,O \times Al$), 30 g Erhitzungsmasse.

Bei sehr heftiger Reaktion blieb als Ausbeute ein 22 g schwerer, gut geschmolzener Regulus zurück.

Das Metall, das bei diesen Versuchen gewonnen wurde, war äusserlich rötlich angelaufen, nach dem Schleifen von stahlgrauer Farbe und anf dem Bruche von sehr dichter Beschaffenheit. Es war sehr hart und ritzte Glas.

Die analytische Untersuchung der beim ersten Versuch erhaltenen Legierung ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,3151 g	Metall		
Erhalten:	0,2778 g	$Ni\,O$	— :	69,35% Ni
	0,0748 g	$Zr\,O_2$	— :	17,57 » Zr
	0,0582 g	$Si\,O_2$	— :	8,62 » Si
	0,0214 g	Al_2O_2	— :	3,59 » Al
	0,0069 g	Fe_2O_3	— :	1,54 » Fe
Spuren von Ca O	— —		— :	— Ca
			Sa.	100,67%

Das Metall liess sich mit Salzsäure nicht völlig auflösen, dagegen leicht mit Königswasser. Nach dem dreimaligen Eindampfen zur Abscheidung der Kieselsäure wurde Zirkon aus der grünen Lösung rein weiss durch schweflige Säure gefällt. Da auch im Nickel kein Zirkon mehr nachzuweisen war, so ist damit bewiesen, dass man Zirkon durch schweflige Säure auch von Nickel trennen kann. Ein gleich günstiges Resultat erhält man jedoch nicht, wenn gleichzeitig Kupfer vorhanden ist. Durch zweimalige Fällung mit Natriumacetat wurde sodann Eisen und Aluminium von Nickel getrennt, welch letzteres als Sulfid gefällt und geröstet wurde. Das Nickel wurde nach einer soeben im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode aus einer $^1/_{10}$ n salzsauren Flüssigkeit in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff gefällt und Ammoniak zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach darnach roch. Den Niederschlag liess man absitzen und kochte ihn dann noch einmal auf. Als Waschwasser diente eine Flüssigkeit, welche $^1/_{10}$ n war in Bezug auf Ammonitrat und $^1/_{20}$ n in Bezug auf Schwefelammonium.

II. 100 g ($ZrO_2 \times Al$), 100 g (Ni O × Al), 30 g Erhitzungsmasse.

Bei sehr raschem Abbrennen wurde ein 17 g schwerer, kompakter Regulus erhalten.

Die geringe Ausbeute und die heftige Reaktion liess vermuten, dass der bisher angewandte Zusatz von Erhitzungsmasse zu gross war, deshalb wurden nun geringere Mengen hiervon angewandt.

III. 100 g ($Zr O_2 \times Al$), 80 g (Ni O × Al), 20 g Erhitzungsmasse.

Die Ausbeute stieg hier bereits um mehr als das Doppelte bei einer weniger heftigen Reaktion und, als die Erhitzungsmasse gänzlich weggelassen wurde, ergab sich bei langsamem Abbrennen unter geringer Rauchentwicklung bei einer Mischung von

IV. 100 g ($Zr O_2 \times Al$), 100 g (Ni O × Al).

eine Ausbeute von 46 g (40%) schweren, kompakten, in viel Schlacke eingeschlossenen Metalles.

Die Zusammensetzung dieses Metalles war folgende:

Angewandt:	0,3383 g Metall			
Erhalten:	0,3049 g NiO	— :	70,90%	Ni
	0,0350 g ZrO_2	— :	7,66 »	Zr
	0,0625 g Al_2O_3	— :	9.78 »	Al
	0,0354 g Fe_2O_3	— :	7,32 »	Fe
	0,0362 g SiO_2	— :	4,99 »	Si
	0,0017 g CaO	— :	0,34 »	Ca
			Sa. 100,99%	

Im Gegensatz zu dem beim ersten Versuch gewonnenen Metall ist also hier der Zirkongehalt bedeutend geringer; es ist das ohne weiteres einleuchtend, wenn man in Erwägung zieht, dass in diesem Fall keine Erhitzungsmasse angewendet wurde und deshalb die erzielte Temperatur bei der Reaktion eine wesentlich niedrigere war.

Will man unter Weglassung der Erhitzungsmasse mit Nickel eine Legierung erhalten, so darf der Zusatz von (Nickeloxydul×Aluminium) eine gewisse untere Grenze nicht überschreiten, da infolge zu langsamer Reaktion keine genügende Reduktion mehr eintritt. So wurde bei Versuch

V. 100 g (ZrO_2 × Al), 45 g (NiO × Al).

kein Metall mehr, nur Schlacke erhalten.

Zirkon-Kupfer-Legierung.

Zirkon-Kupfer-Legierungen wurden auf dreierlei Arten gewonnen und zwar ausser nach dem Goldschmidt'schen Versuch noch nach zwei Verfahren im elektrischen Ofen. Ueber die letzteren Versuche wird an späterer Stelle gesondert berichtet werden.

Zunächst seien nur die nach Goldschmidt angestellten Versuche erwähnt.

Die Gleichung, nach der die Mengenverhältnisse berechnet wurden, war: 3 CuO + 2 Al = 3 Cu + Al_2O_3.

I. 200 g (ZrO_2 × Al), 123 g (CuO × Al), 20 g Erhitzungsmasse.

Da die Mischung, wie sich später noch weiter zeigen wird, im Verhältnis zur zugesetzten Erhitzungsmasse zu

wenig (Kupferoxyd × Aluminium) enthielt, wurde bloss eine langsame Reaktion ohne starke Rauchentwicklung erhalten. Die Schlacke schloss zahlreiche kleine Metallkugeln ein.
II. 200 g (ZrO_2 × Al), 123 g (CuO × Al), 50 g Erhitzungsmasse.

Mit dieser Zusammensetzung der Masse fand eine lebhafte Reaktion statt unter Entwicklung von viel bräunlich weissem und etwas grünlichem Rauch. Diese Rauchfarben wurden bei allen Versuchen konstatiert, bei welchen die Erhitzungsmasse zugesetzt worden war. Man erhielt einen 87 g schweren, krystallisierten Regulus, der sich äusserlich in nichts von dem früher hergestellten Zirkonmetall unterschied. Ein qualitativer Nachweis ergab denn auch nur Spuren von Kupfer.

III. 100 g (ZrO_2 × Al), 123 g (CuO × Al), 25 g Erhitzungsmasse.

Bei raschem Abbrennen ergab sich eine Ausbeute von 70 g Metall. Die entstandene Legierung, die eine blauschillernde Farbe hatte, war ungemein spröde, sodass sie schon beim Berühren mit der Hand auseinanderfiel. Die Untersuchung des Metalles ergab folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,2112 g	Metall		
Erhalten:	0,1194 g	ZrO_2	— : 41,97%	Zr
	0,1010 g	CuO	— : 38,21 »	Cu
	0,0296 g	Al_2O_3	— : 7,44 »	Al
	0,0221 g	Fe_2O_3	— : 7,35 »	Fe
	0,0255 g	SiO_2	— : 5,68 »	Si
	0,0003 g	CaO	— : 0,09 g	Ca
			Sa. 100,74%	

Angewandt:	0,1973 g	Metall		
Erhalten:	0,1103 g	ZrO_2	— : 41,47%	Zr
	0,0955 g	CuO	— : 38,66 »	Cu
	0,0261 g	Al_2O_3	— : 7,02 »	Al
	0,0252 g	Fe_2O_3	— : 7,99 »	Fe
	0,0219 g	SiO_2	— : 5,21 »	Si
	0,0006 g	CaO	— : 0,21 »	Ca
			Sa. 100,56%	

Die Legierung löste sich in keiner Säure vollständig auf und konnte nur durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen wesden. Ueber das Analysenverfahren siehe nächste Seite.

IV. 50 g ($ZrO_2 \times Al$), 123 g ($CuO \times Al$), 13 g Erhitzungsmasse.
V. 100 g (» »), 246 g (» »), 25 g »

Mit dieser Zusammensetzung der Mischung wurde immer ein kompakter Regulus von messinggelber Farbe erzielt, der etwa 60% der nach der Theorie zu erhaltenden Ausbeute betrug. Die Legierung, die Glas mit Leichtigkeit ritzt, zeigte eine solche Härte, dass beim Schleifen der Schmirgelstein angegriffen wurde Bei diesem letzten Versuch befanden sich in der Schlacke noch zahlreiche grosse und kleine Metallkugeln, die eine noch intensiver gelbe Farbe wie der grosse Regulus besassen.

Ein solches 6 g schweres Metallkugelstück von mattgelber Farbe wurde der Analyse unterworfen. Auf dem Bruche war das Metall aschgrau und grob krystallisiert

Im Gegensatz zu dem bei Versuch III erhaltenen konnte es nicht einmal im Diamantmörser völlig zerkleinert werden. In beiden Fällen wurde das Metall zuerst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch bei allen Kupfer-Zirkon Legierungen das Kupfer quantitativ herausgelöst wird. Eine Untersuchung des unlöslichen Rückstandes ergab nie mehr die Anwesenheit von Kupfer. Aus den noch folgenden Analysen und aus den vorhergegangenen wird sich ergeben, dass Legierungen, die nicht mehr wie höchstens 2% Zirkongehalt besitzen, sich leicht und vollständig in verdünnter Salpetersäure auflösen. Sobald der Zirkongehalt höherprozentig wird, ist das Metall nicht mehr völlig damit aufzulösen und es hinterbleiben unlösliche Zirkon-Eisen-, Zirkon-Aluminium- und Zirkon-Silicium-Verbindungen, welche ausser mit Fluss-Säure am besten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen werden.

Zur Ausführung der Analyse wurde das Metall 2 Stunden mit warmer verdünnter Salpetersäure behandelt,

der Rückstand abfiltriert und mit Soda und Salpeter im Platintiegel aufgeschlossen. Das Filtrat der salpetersauren Lösung (Filtrat I) wurde eingedampft und mit Salzsäure aufgenommen. Die Sodaschmelze wurde in heissem Wasser gelöst, der entstandene Niederschlag abfiltriert und im Filtrate durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden und bestimmt. Das sich noch im Filtrat befindliche Aluminium und Zirkon wurde mit Natriumjodat getrennt und wie gewöhnlich bestimmt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und das Platin aus dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat der salzsauren Lösung (Filtrat II) wurde mit Filtrat I vereinigt und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, in Salpetersäure gelöst, mit Kalilauge von neuem gefällt und als Kupferoxyd gewogen. Bei dem übrigen wurde nach der Natriumjodat-Methode verfahren.

Wenn man das Zirkon mit schwefliger Säure fällen will, wie es bei den mit dem elektrischen Strome hergestellten Legierungen geschah, darf man das mit Schwefelwasserstoff gefällte Kupfer nicht etwa mit essigsaurem, sondern muss es mit salzsaurem Wasser auswaschen, da sonst das Ausfallen des Zirkoniums durch Kochen mit schwefliger Säure verhindert wird.

Angewandt:	0,4230 g	Metall		
Erhalten:	0,4309 g	CuO	— :	81,51% Cu
	0,0731 g	ZrO_2	— :	12,82 » Zr
	0,0279 g	SiO_2	— :	3,07 » Si
	0,0105 g	Fe_2O_3	— :	1,76 » Fe
	0,0015 g	Al_2O_3	— :	0,20 » Al
			Sa.	99,36%

Wie bei der Herstellung einer Zirkon-Nickel-Legierung, konnte man auch hier mit Kupferoxyd ohne Zusatz der Erhitzungsmasse eine Legierung gewinnen, doch ist es wie dort unmöglich, eine solche mit hohem Zirkongehalt zu erzielen; es wird vielmehr der Aluminiumgehalt bedeutend erhöht. Wie aus Versuch I hervorgeht, ist es ausge-

schlossen, durch Zusatz von mehr (Zirkonoxyd × Aluminium) ein günstigeres Resultat zu erhalten.

VI. 492 g (CuO × Al) 195 g (ZrO_2 × Al).

Da die Reaktion explosionsartig vor sich ging unter Entwicklung von viel braunem Rauch, wurde nur ein Regulus von 30 g Gewicht und schöner, messinggelber Farbe gewonnen.

VII. 369 g (CuO × Al) 260 g (ZrO_2 × Al).

Unter bedeutender Verlangsamung der Reaktion wurde hier ein sehr gut geschmolzener, blasenfreier Regulus von 110 g erzielt. Das Metall, das infolge seiner ausserordentlichen Härte nicht pulverisiert werden konnte, ergab nach der im Vorigen angegebenen Analyse folgende Zusammensetzung:

Angewandt:	0,3299 g	Metall		
Erhalten:	0,0153 g	ZrO_2	— : 3,44%	Zr
	0,3217 g	CuO	— : 77,91 »	Cu
	0,0152 g	Fe_2O_3	— : 3,22 »	Fe
	0,0755 g	Al_2O_3	— : 12,13 »	Al
	0,0199 g	SiO_2	— : 2,84 »	Si
			Sa. 99,54%	

Im Folgenden sollen noch zwei Versuche angegeben werden mit einer kleinen, für die Technik vielleicht nicht uninteressanten Aenderung. Anstatt (Kupferoxyd × Aluminium) wurde nur metallisches Kupfer verwendet, das in der Form eines drei m/m dicken Drahtes in die Mischung eingebettet wurde.

VIII. 400 g (ZrO_2 × Al), 150 g Erhitzungsmasse, 20 g Kupferdraht.

Trotz der geringen Kupfermasse zeigte der sehr spröde Regulus durch seine bronzene Farbe die Anwesenheit dieses Metalles an.

IX. 200 g (ZrO_2 × Al), 75 g Erhitzungsmasse, 67 g Kupferdraht.

Hier brannte die Mischung im Gegensatz zur vorigen ziemlich langsam, sprühend ab. Die Schlacke enthielt viele grosse und kleine unzusammenhängende Metallstücke von verschiedener Farbe, die jedenfalls sowohl aus zirkon-

reichen, wie auch zirkonarmen Kupferlegierungen bestanden. Die beiden letzten Versuche waren in sofern von besonderem Interesse, als hier keine Verdampfung von Kupfer eintrat. Es wurde nämlich nur weisser Rauch entwickelt, während bei den ersten Versuchen eine bedeutende Menge Kupferoxydul wie Kupfer verdampfte.

Versuche zur Herstellung einer Zirkon-Zink-Legierung.

Hatte schon das Kupfer sich in bedeutenden Mengen verflüchtigt, so konnte es nicht überraschen, dass bei einer Reihe analoger Versuche zur Herstellung von Zink-Legierungen letzteres Metall spielend leicht verdampft wurde.

Bei Anwendung von (Zink-Oxyd × Aluminium), das nach der Gleichung: $3\,ZnO + 2\,Al = 3\,Zn + Al_2O_3$ berechnet worden war, war ohne Zusatz der Erhitzungsmasse kaum eine Reaktion zu bewirken und mit dieser, zugesetzt auch in sehr hohem Betrag, nur eine unvollkommene, sodass entweder nur eine harte Schlacke oder im besten Falle etwas geschmolzenes Zirkonmetall zurückblieb. Bemerkenswert ist, dass hier nur weisser Rauch zu beobachten war, nicht ein grüner, wie er entstand, wenn Zinkmetall unter Zusetzung der Erhitzungsmasse angewendet wurde. Wurde letzteres vor dem Abbrennen in die Mischung hineingelegt, so verdampfte es vollständig und blieb nur geschmolzenes Zirkonmetall zurück, dasselbe, das auch ohne das Beisein von Zinkmetall erzeugt wurde. Wurde das Zink während der Reaktion in den Tiegel geworfen, so trat immer eine Explosion ein, weil es momentan verdampfte und verbrannte. Es war also in keiner Weise das Zink dem Zirkonmetall beizumengen.

Versuche im elektrischen Ofen von Hugo Helberger, Thalkirchen.

Heute, wo man den elektrischen Strom zu billigen Preisen und in grossen Stromstärken bekommen kann,

ist es unerlässlich, zu versuchen, Schmelzen, wie sie im Vorstehenden ausgeführt worden waren, auch mit dem elektrischen Ofen durchzuführen. Bis noch vor einem Jahre bildeten die Carbidöfen mit dem elektrischen Lichtbogen die einzige Anordnung zu Reduktionen und Schmelzen. Man konnte auf diesem Wege in verhältnismässig langer Zeit durch Abtropfen nur wenige Gramm geschmolzenen Materials bekommen, weshalb an eine praktische Verwertung solcher Verfahren nicht gedacht werden konnte.

Vor kurzem hat nun Hugo Helberger, Thalkirchen, Oefen konstruiert, welche gestatten, in kurzer Zeit grosse Mengen Metall zu schmelzen, was besonders für die Herstellung von Legierungen eine unschätzbare Neuerung bedeutet. Trotz des einfachen Prinzips — ein Kohletiegel ev. mit Magnesia gefüttert, bringt zwischen zwei grossen Kohleelektroden durch Widerstand die notwendige Hitze hervor — konnte man früher wegen grosser Schwierigkeiten in der Konstruktion und Anordnung der elektrischen Zuleitung solche Schmelzöfen nicht bauen.

Wenn nun die meisten meiner mit diesem Ofen angestellten Versuche fehlschlugen, so waren daran sicher nur gewisse Unvollkommenheiten schuld, die bei dem erstmaligen Aufstellen eines solchen Ofens aus Mangel an Erfahrung noch nicht beseitigt werden konnten. Einmal durfte man nur mit einem Stromeffekt von höchstens 20—22 Kilowatt arbeiten, wenn man den Ofen bei stärkerer Stromeinschaltung nicht schädigen wollte. Ich liess deshalb auch den Strom nie länger wie eine oder eine und eine viertel Stunde einwirken. Und zum andern waren noch keine zweckmässigen Einrichtungen getroffen, um Wärmeverluste durch Ausstrahlung zu vermeiden. Der Tiegel musste deshalb immer von neuem wieder mit einer Kalk- und Schamotte-Schicht vollständig eingebaut werden, ein umständliches Verfahren, das nicht immer angewendet werden konnte. Doch ist dies eine unerlässliche Bedingung zur rationellen Ausnützung des Stromes und Erzeugung hoher Temperaturen.

Was die Tiegelfrage betrifft, eine zu solchen Versuchen

überaus wichtige Frage, so konnte man bei Erhitzung bis über 1500° Graphit- und hessische Tiegel nicht mehr gebrauchen, sondern nur Kohletiegel konnten da noch in Betracht kommen, und auch diese hielten die Hitze, die ich mit dem elektrischen Strom erzeugte, nicht immer aus. Wesentlich scheint mir, um bessere und günstigere Resultate zu erzielen, nach meinen bisherigen Erfahrungen die Anwendung von kleineren, gut haltbaren Tiegeln zu sein, als wie ich sie benutzte, damit ein möglichst rasches Ansteigen der Erwärmung stattfindet. Die Höhe der Tiegel dürfte wohl höchstens 10 cm betragen.

I.

Wolfram-Legierungen.

Von der Chemischen Fabrik Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen-R. wurde ein Eisen-Wolframsinter bezogen, welcher in der Hitze des elektrischen Ofens völlig zu regulinischem Metall durchgeschmolzen werden sollte. Derselbe wird dort durch Reduktion eines Gemenges von Eisenoxyd und Wolframsäure mit Kohle in der Weise hergestellt, dass man diese Mischung, welche sich in Tiegeln befindet, der Hitze eines Generatorofens aussetzt, und sie nach vollzogener Reduktion dann erkalten lässt. Dieser Ferrowolframsinter wurde in einen vorher erwärmten Kohletiegel gebracht und mit einer Stromstärke, die im Maximum 250 Ampère (88 Volt) primär betrug, erhitzt. Als das Gemisch kochte und flüssig erschien, wurde der Strom unterbrochen, und so nach dem Erkalten eine zwar harte, aber noch keine metallische Masse gewonnen. Später stellte sich heraus, dass man den Strom erst dann abstellen darf, wenn die flüssige, kochende Masse keine dunklen Flecken mehr enthält, sondern durch eine geschwärzte Brille hindurchgesehen, völlig klar erscheint. Es ist nicht nötig, zur Beschleunigung der Reaktion vorher Eisenmetall, etwa eine Eisenkette, zu schmelzen, da dies geschmolzene Eisen wohl Wolfram in nicht unbeträchtlicher Menge aufnimmt, aber sich schon legiert, wenn der Sinter noch lange nicht

vollständig geschmolzen ist, und so eine zu baldige Unterbrechung der Reaktion veranlassen könnte.

Durch öfteres Herausnehmen des Tiegels und nicht wieder völliges Einbauen war eine verhältnismässig lange Zeit notwendig, (etwa $^1/_2$ Stunde, wenn man nur die Zeit des Schmelzens in Rechnung zieht) bis ein Kg. geschmolzenes Metall erzielt wurde. Doch lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass im Grossbetriebe ein Kilo Eisen-Wolframsinter innerhalb einer Zeit von 10 Minuten und einer durchschnittlichen Stromstärke von 200 Ampère (90 Volt) primär geschmolzen werden kann, was eine ziemlich beträchtliche Verbilligung der früheren Herstellungsweise von Ferro-Wolfram bedeuten dürfte.

Es wurde ferner eine weitere Wolframlegierung herzustellen versucht, deren Hauptwert in dem absoluten Gewichte bestehen sollte, nämlich eine Nickel-Kupfer-Wolfram-Legierung.

Nach folgenden theoretisch berechneten Gleichungen wurde zu der oben erwähnter Fabrik bezogenen Mischung von Nickeloxyd, Kupferoxyd und Wolframsäure, fein gepulverte Graphitkohle zur Reduktion hinzugegeben, indem die Reaktion nur bis zur Bildung von Kohlenoxyd angenommen wurde: $NiO + WO_3 + 4\,C = Ni + W + 4\,CO$ und $CuO + WO_3 + 4\,CO$. Doch wurde noch etwa 5 % überschüssige Kohle hinzugefügt. Das Gemisch stand während einer Zeit von $1^1/_4$ Stunden in gut eingebautem Kohletiegel unter Einwirkung einer maximalen Stromstärke von 300 Ampère (78 Volt) primär. Länger konnte man den Strom nicht einwirken lassen, da die Zuleitungsdrähte sich bedenklich erwärmten.

Nach dem Erkalten fand sich ein schwarzes Pulver vor, das möglicherweise reduziert, aber keineswegs geschmolzen war.

II.

Zirkon-Legierungen.

Zunächst wurden Versuche zur Reduktion von Zirkonoxyd mit Aluminium unternommen, die aber von vorneherein wenig Aussicht auf Erfolg hatten, da doch schon bei dem

Goldschmidt'schen Prozess zur Erzeugung höherer Temperaturen Kaliumchlorat zugesetzt werden musste.

Die Versuche ergaben denn auch nicht eine Spur von Metall, obwohl die Mischungen in einem mit Magnesia gefütterten Kohletiegel während einer halben Stunde mit einer maximalen Stromstärke von 300 Ampère (80 Volt) primär erhitzt wurden.

Sodann wurde ein Reduktionsversuch mit (Zirkonoxyd × Aluminium) und Thermit angestellt, von welchen Mischungen gleich grosse Mengen (je ½ Kilo) verwandt wurden. Der Magnesiatiegel war sehr gut eingebaut, doch riss die explosionsartige Wirkung die Umgürtung stellenweise durch. Bei einer Stromstärke von 50 Ampère (105 Volt) primär entzündete sich die Mischung und schlug mit hoher Flamme oben an der leicht bedeckten Oeffnung heraus Nach und nach wurde dann die ganze Menge hineingefüllt, was immer kleine Explosionen hervorrief. Das Ganze erhitzte ich noch ½ Stunde mit einer Stromstärke, die bis zu 280 Ampère (85 Volt) primär stieg. Als der Inhalt des Tiegels kochte, unterbrach ich den Strom, in der sicheren Erwartung, diesmal, schon wegen der ersten stürmischen Reaktionen, gewiss Metall erzeugt zu haben. Doch war auch diesmal nur lauter harte Schlacke vorhanden, die ganz am Grunde mit einer Spur von Metall überzogen war.

Die letzten gelungenen Versuche wurden mit dem früher hergestellten Zirkonmetall und Kupferblech ausgeführt. Innerhalb einer halben Stunde, in deren Verlauf ein mit Magnesia gefütterter, nicht völlig eingebauter Kohletiegel mit einer maximalen Stromstärke von 280 Ampère (84 Volt) primär erhitzt wurde, konnten Metall-Legierungen bis zu 160 g Gewicht dargestellt werden. Zuerst wurde das Kupferblech geschmolzen und in die flüssige Masse das Zirkonmetall ungefähr in gleicher Gewichtsmenge gegeben. Das Metall konnte man zuletzt ausgiessen, wobei es sich oberflächlich oxydierte und dadurch ungeschliffen ein braunes Aussehen gewann. Die nach dem Schleifen messinggelb aussehende Legierung war nicht so hart, wie die mit dem Gold-

schmidt'schen Verfahren erzeugte, ritzte kein Glas und liess sich leicht polieren. Nach den auf Seite 30 angeführten Bemerkungen konnte man schon daraus auf sehr geringen Zirkongehalt schliessen, wie auch aus der Tatsache, dass das Metall sich leicht und vollständig in Salpetersäure löste. Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung war es nötig, die durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure zu rektifizieren. Im übrigen wurde der schon angegebene Gang der Analyse beibehalten, und das Zirkon anstatt mit Natriumjodat wieder mit schwefliger Säure gefällt.

Angewandt:	0,3456 g Metall		
Erhalten:	0,3989 g CuO	— : 92,33 %	Cu
	0,0161 g Al_2O_3	— : 2,46 »	Al
	0,0066 g Fe_2O_3	— : 1,34 »	Fe
	0,0127 g SiO_2	— : 1,71 »	Si
	0,0053 g ZrO_2	— : 1,13 »	Zr
		Sa. 98,97 %	
Angewandt:	0,3308 g Metall		
Erhalten:	0,3859 g CuO	— : 93,36 %	Cu
	0,0145 g Al_2O_3	— : 2,32 »	Al
	0,0077 g Fe_2O_3	— : 1,63 »	Fe
	0,0120 g SiO_2	— : 1,69 »	Si
	0,0060 g ZrO_2	— : 1,34 »	Zr
		Sa. 100,34 %	

Herstellung einer Kupfer-Zirkon-Legierung im elektrischen Widerstandsofen.

Aus der analytischen Untersuchung der bei Helberger dargestellten Kupfer-Zirkon-Legierung ist hervorgegangen, dass dieselbe ausser Zirkon auch noch alle anderen Verunreinigungen des zur Herstellung benutzten Zirkonmetalles enthält, ja sogar noch in grösseren Mengen wie Zirkon selbst. Es ist dies einesteils erklärlich aus dem hohen Schmelzpunkt des Zirkoniums, welcher weit höher wie der

der übrigen Metalle liegt, andernteils daraus, dass die Temperatur in dem Helberger'schen Ofen eben nicht hoch genug getrieben werden konnte.

Um diese Verunreinigungen ganz oder möglichst vollständig zu entfernen, wurden Versuche angestellt mit einem anderen elektrischen Ofen, dessen Prinzip jedoch auch, wenigstens teilweise, in der durch Widerstand erzeugten Höhe der Temperatur liegt. Es wurden zwei Kohleplatten von 35 cm Höhe, 15 cm Breite und 2 1/2 cm Querschnitt in einer Entfernung von 15 cm mit der Breitseite gegeneinander aufgestellt und der für die Mischung bestimmte Zwischenraum sorgfältigst mit Schamottesteinen und Schamottesand gegen die äussere Umgebung isoliert. Die Kohleplatten wurden mittels zweier durch sie gesteckter eisener Schrauben durch dicke Kabel mit der elektrischen Zuleitung verbunden. Durch einen Widerstandskasten wurde die Stromstärke reguliert. Die Stromleitung zwischen den beiden Platten besorgte ein Glühstäbchen von 0,5 cm Dicke, das des sicheren Kontaktes halber in die Platten eingebohrt worden war. In den leeren Zwischenraum nun wurde die zur Reduktion bestimmte Mischung gebracht, welche aus Zirkonoxyd, Kupferoxyd und Kohle bestand, uud zwar in einem solchen Verhältnis, dass auf 1 ZrO_2 2 C und auf 1 CuO 1 C kamen. Es wurden 1 1/2 Kilo Zirkonoxyd und ebenso viel Kupferoxyd verwendet. Die Absicht war, zuerst das Glühstäbchen zu erwärmen bis zur Durchbrennung, sodass dann das etwa zu Metall reduzierte Oxyd die Leitung des Stromes übernehmen könnte. Es sollte dann Silicium und Eisen durch die auftretende gewaltige Temperatursteigerung sich verflüchtigen, was freilich vielleicht eine Stromstärke von 1000—1500 Ampère bei einer Spannung von ca. 65 Volt verlangt hatte; denn Silicium dürfte bei etwa 2500° und Eisen erst bei etwa 3000° verdampfen. Dass man mit einem dickeren Glühstab überhaupt nicht zum Ziele gelangt, nicht einmal Metall gewinnt, wurde erwiesen, indem ich durch einen solchen von 2 cm Dicke einen Strom von 600 Ampère und einer Spannung von 50 Volt eine Stunde lang cirkulieren

liess. Es brannte zwar mit ruhiger gelber Flamme das Kohlenoxyd weg, doch war die Temperatur zu gering um geschmolzenes Metall zu erzielen.

Ganz anders jedoch war die Reaktion, als ich das Glühstäbchen von erstgenannter Stärke anwandte. Verschiedener Hindernisse halber konnte nur ein verhältnismässig schwacher Strom herangezogen werden, der jedoch genügte, um nach kurzer Zeit das Stäbchen zum Durchbrennen zu bringen. Einen Augenblick zeigte das Ampèremeter keinen Strom an, um jedoch plötzlich wieder bei Gegeneinanderschiebung der Kohleplatten auf 350 Ampère emporzuschnellen. Es entstand eine explosionsartige Reaktion mit weissprühender Glut, ein Zeichen, dass nun Metall die Leitung des Stromes übernommen hatte. Sobald der Zeiger des Ampèremeters zurückging, wurden die Platten näher zusammengeschoben, was immer eine ähnliche Reaktion hervorrief. Die Spannung betrug während der kaum $^1/_2$ stündigen Erhitzung 60—70 Volt, und die durchnittliche Stromstärke 200 Ampère.

Nach der vorzeitig beendigten Reaktion und Abkühlung der Masse fand sich im Ganzen ca 15 g gutgeschmolzenen Metalles vor, von verschiedener Farbe. Ein Stückchen war messinggelb, wie das im Helberger'schen Ofen erzeugte Metall, während die anderen eine mehr oder weniger weisslich gelbe Farbe zeigten, und dadurch, wie durch eine grössere Sprödigkeit die reichlichere Anwesenheit von Zirkon deutlich kundgaben. Die analytische Untersuchung zweier Metallstücke lieferte folgende Resultate:

I. Gelbes Metall.

Dasselbe löste sich leicht in verdünnter Salpetersäure und hinterliess einen schwarzen, aus Kohle bestehenden Rückstand, welcher nicht quantitativ bestimmt wurde

Angewandt:	0,5194 g Metall		
Erhalten:	0,6083 g CuO	— :	93.58 % Cu
	0,0206 g Fe_2O_3	— :	2,78 » Fe
	0,0141 g ZrO_2	— :	2,01 » Zr
	0,0091 g SiO_2	— :	0,82 » Si
		Sa.	99,19 %

II. Weisslich-gelbes Metall.

Dasselbe, obwohl spröder wie das vorige, konnte doch nicht im Stahlmörser pulverisiert werden. Es wurde deshalb mit verdünnter Salpetersäure das Kupfer herausgelöst und der Rest, wie Seite 45 angegeben, im Platintiegel mit Soda und Salpeter aufgeschlossen.

Angewandt:	0,3119 g	Metall		
Erhalten:	0,3248 g	CuO	— : 83,21 %	Cu
	0,0506 g	ZrO_2	— : 12,03 »	Zr
	0,0158 g	Fe_2O_3	— : 3,54 »	Fe
	0,0014 g	SiO_2	— : 0,21 »	Si
			Sa. 98,99 %	

Wie sich aus den Analysen ergibt, ist der Zweck der letzten Versuche, die Verunreinigungen, also Eisen und Silicium durch Verdampfen zu entfernen, nur zum Teil erreicht worden, da die hierzu nötige Stromstärke nicht zur Verfügung stand. Immerhin sind dieselben interessant, da gezeigt wurde, dass auch auf diese Weise das Zirkonoxyd mit Kohle sich reduzieren und mit Metallen sich legieren lässt.